

PAT-NO: JP02000256064A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000256064 A

TITLE: COMPOSITE MATERIAL IMPREGNATED WITH HIGHLY OXIDATION
RESISTANT SI AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: September 19, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HANZAWA, SHIGERU	N/A
NAKANO, KENJI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NGK INSULATORS LTD	N/A

APPL-NO: JP11059500

APPL-DATE: March 5, 1999

INT-CL (IPC): C04B035/565, C04B035/80, F16C033/12

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel composite material impregnated with highly oxidation resistant Si improved on oxidation resistance at an elevated temperature.

SOLUTION: This composite material impregnated with the highly oxidation resistant Si consists of a yarn array body, an Si-SiC-base material phase 5 which is formed by melting metal silicon, silicon carbide and boron carbide to impregnate the inside of the open cells of a fired body obtained by molding and firing the yarn array body, etc., by using a binder containing none of the metal silicon, silicon carbide and boron carbide, with the metal silicon, silicon carbide and boron carbide, a skeletal part mainly consisting of carbon fibers and an Si-SiC-base material formed around the skeletal part and a matrix 8 formed of the boron carbide. In this case, the matrix and the skeletal part are integrally formed and have a porosity of $\leq 10\%$.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256064

(P2000-256064A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-コード (参考)

C 0 4 B 35/565

C 0 4 B 35/56

1 0 1 L 3 J 0 1 1

35/80

F 1 6 C 33/12

B 4 G 0 0 1

F 1 6 C 33/12

C 0 4 B 35/80

B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平11-59500

(22) 出願日

平成11年3月5日 (1999.3.5)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 半澤 茂

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 中野 健治

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

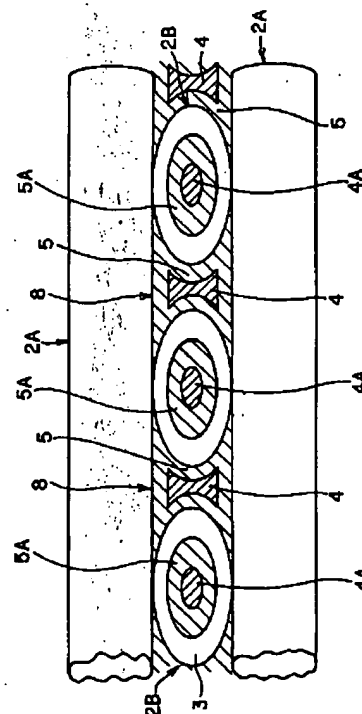
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐酸化性 Si 含浸複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温下での、耐酸化性を向上させた新規な高耐酸化性 Si 含浸複合材料の提供。

【解決手段】 ヤーン配列体とヤーン配列体等を金属珪素、炭化珪素、および炭化ホウ素のいずれも含まないバインダーを使用して成形、焼成した焼成体の開気孔内部へ金属珪素、炭化珪素および炭化ホウ素を溶解、含浸させた Si-SiC 系材料相と、主として炭素繊維からなる骨格部と；骨格部の周囲に形成された、Si-SiC 系材料と、炭化ホウ素により形成されマトリックスとからなる高耐酸化性 Si 含浸複合材料であって、前記マトリックスと前記骨格部とは一体的に形成されており、かつ、10%以下の気孔率を有する高耐酸化性 Si 含浸複合材料により達成。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化珪素、金属珪素、実質的に炭素繊維からなる炭素、および所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とから構成され、骨格部と、骨格部の周囲に形成されマトリックスとからなる構造を有する高耐酸化性Si含浸複合材料であって、

炭化珪素の少なくとも50%はβ型で、

骨格部は、炭素繊維束と、炭素繊維束内または炭素繊維束の周囲に形成された炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素から形成されており、

マトリックスは、炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素により形成され、

前記マトリックスと前記骨格部とは一体的に形成されており、かつ、

前記複合材料は10%以下の気孔率を有することを特徴とする高耐酸化性Si含浸複合材料。

【請求項2】 前記マトリックスが、骨格部表面に沿って形成されていることを特徴とする請求項1に記載の高耐酸化性Si含浸複合材料。

【請求項3】 前記マトリックスを形成するSi-SiC系材料および/または炭素繊維束内および/または炭素繊維束の周囲に形成されたSi-SiC系材料中の珪素の含有比率が、前記骨格部表面から離れるに従って上昇する傾斜組成を有していることを特徴とする請求項1または2に記載の高耐酸化性Si含浸複合材料。

【請求項4】 前記骨格部は、炭素繊維と炭素繊維以外の炭素成分と、金属珪素および/または炭化珪素と、さらに所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を含む炭素繊維束から構成されたヤーンを、少なくとも複数本ほぼ並行に二次元的に配列して作製したヤーン配列体を、交互に直交するように必要数積層して作製されたものであるヤーン集合体から構成されている成形体から製造したものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の高耐酸化性Si含浸複合材料。

【請求項5】 前記マトリックスが、前記高耐酸化性Si含浸複合材料の中で互いに連続することで三次元網目構造を形成していることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の高耐酸化性Si含浸複合材料。

【請求項6】 600℃に保持された高温雰囲気内での25%重量減少が生じる酸素濃度が1%以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の高耐酸化性Si含浸複合材料。

【請求項7】 炭化珪素、金属珪素、実質的に炭素繊維からなる炭素、シリカー酸化ホウ素とから構成され、骨格部と、骨格部の周囲に形成されマトリックスと、からなる構造を有する高耐酸化性Si含浸複合材料であって、炭化珪素の少なくとも50%はβ型で、

骨格部は、炭素繊維束と、炭素繊維束内または炭素繊維束の周囲に形成された炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、同材料と一体的に構成されているシリカー酸化ホウ素相とから形成されており、

マトリックスは、炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、同材料と一体的に構成されているシリカー酸化ホウ素相とから形成され、

前記マトリックスと前記骨格部とは一体的に形成されており、かつ、

前記複合材料は10%以下の気孔率を有することを特徴とする高耐酸化性Si含浸複合材料。

【請求項8】 炭素繊維の束の中に、少なくとも金属珪素が炭化珪素のいずれかと所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とが添加されている炭素繊維束からなるヤーンとヤーン、および/またはヤーン配列体とヤーン配列体を、金属珪素と炭化珪素とから選ばれた少なくとも一種の材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を添加したバインダーを使用して成形した成形体、あるいは、前記金属珪素、炭化珪素、および炭化ホウ素のいずれも含まないバインダーを使用して成形した成形体を、焼成し、焼成体を形成する工程と、

得られた焼成体中に、所望により金属珪素、炭化珪素および炭化ホウ素から選ばれた少なくとも一種の材料を添加し、ついで、焼成体の重量と、焼成体に含まれる金属珪素と炭化珪素の合計重量との総合計重量1kg当たり0.1NL以上の不活性ガスを流しつつ、炉内温度1100～1400℃、炉内圧0.1～10hPaで1時間以上保持した後、温度1450～2500℃に昇温して前記焼成体の開気孔内部へ金属珪素および/または炭化珪素と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を溶解、含浸させ、Si-SiC系材料相を形成させると共に、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素をSi-SiC系材料相に一体的に形成させて、Si-SiC系材料相と、所望により炭化ホウ素相とからなるマトリックスを形成させる工程と所望により得られた焼成体の最表面にさらに炭化ホウ素を被覆することからなることを特徴とする、

炭化珪素、金属珪素、実質的に炭素繊維からなる炭素、および所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とから構成され、骨格部と、骨格部の周囲に形成されマトリックスとからなる構造を有する高耐酸化性Si含浸複合材料であって、

炭化珪素の少なくとも50%はβ型で、

骨格部は、炭素繊維束と、炭素繊維束内または炭素繊維束の周囲に形成された炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素から形成されており、

マトリックスは、炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素により形成され、

前記マトリックスと前記骨格部とは一体的に形成されており、かつ、

前記複合材料は10%以下の気孔率を有することを特徴とする高耐酸化性Si含浸複合材料の製造方法。

【請求項9】 使用する炭素繊維束が熱可塑性樹脂で被覆されたものであるを特徴とする請求項8に記載の高耐酸化性Si含浸複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高温下での耐酸化性が要求される各種工作用部材、すなわち、金属溶湯用治具、研削用部材、各種金型、製造装置用部材等として使用可能な新規な高耐酸化性Si含浸複合材料、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 各産業分野に於ける技術革新に伴い、より高温条件下で使用可能な各種部材へのニーズが高まっている。とくに、急速な昇温、冷却を反復して行うことが求められる金属製品、ガラス製品、セラミック製品の熱処理用部材、あるいは、これら製品の製造装置用部材として、軽量で、所望の形に成形でき、かつ、熱衝撃性において優れた材料の出現が求められているのが現状である。このような要求を満たす材料としては、各種セラミック製材料、炭素、いわゆるC/Cコンポジットと称される炭素繊維複合炭素材料等が挙げられる。しかし、セラミック製材料は、耐熱衝撃性に劣り、比較的簡単に割れてしまうという欠点がある。一方、炭素や、C/Cコンポジットは耐熱衝撃性においては優れているものの、材料が炭素であるために、使用雰囲気が限定されている。即ち、酸素や水分が存在する雰囲気下では、酸素と反応し燃焼してしまうので全く使用できないという問題がある。従って、優れた耐熱衝撃性と耐酸化性とを兼備した材料が存在しないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 より高温条件下で使用可能な各種工作用部材として使用可能であり、とくに、急速な昇温、冷却を反復して行うことが求められる金属製品、ガラス製品、セラミック製品等の熱処理用部材や、あるいは、これら金属製品、ガラス製品、セラミック製品等の製造装置用部材として、軽量で、所望の形に容易に成形でき、かつ、高温下での耐酸化性の高く、耐熱衝撃性にも優れた新規な高耐酸化性Si含浸複合材料、およびその製造方法を提供することにある。さらに、超高温下で使用される各種部材としても使用可能な高い耐酸化性を有する新規な高耐酸化性Si含浸複合材料、およびその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本願発明者らは上記の目的を達成するために種々検討した結果、炭化珪素、金属珪素、実質的に炭素繊維からなる炭素、および所望に

より含まれていてもよい炭化ホウ素とから構成され、骨格部と、骨格部の周囲に形成されマトリックスとからなる構造を有する高耐酸化性Si含浸複合材料であって、炭化珪素の少なくとも50%はβ型で、骨格部は、炭素繊維束と、炭素繊維束内または炭素繊維束の周囲に形成された炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素から形成されており、マトリックスは、炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素により形成され、前記マトリックスと前記骨格部とは一体的に形成されており、かつ、前記複合材料は10%以下の気孔率を有する高耐酸化性Si含浸複合材料により上記の目的が達成されることを見出し本発明を完成させたものである。

【0005】 さらに、炭素繊維の束の中に、少なくとも金属珪素か炭化珪素のいずれかと所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とが添加されている炭素繊維束からなるヤーンとヤーン、および/またはヤーン配列体とヤーン配列体を、金属珪素と炭化珪素とから選ばれた少なくとも一種の材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を添加したバインダーを使用して成形した成形体、あるいは、前記金属珪素、炭化珪素、および炭化ホウ素のいずれも含まないバインダーを使用して成形した成形体を、焼成し、焼成体を形成する工程と、得られた焼成体中に、所望により金属珪素、炭化珪素および炭化ホウ素から選ばれた少なくとも一種の材料を添加し、ついで、焼成体の重量と、焼成体に含まれる金属珪素と炭化珪素の合計重量との総合計重量1kg当たり0.1NL以上の不活性ガスを流しつつ、炉内温度1100~1400℃、炉内圧0.1~10hPaで1時間以上保持した後、温度1450~2500℃に昇温して前記焼成体の開気孔内部へ金属珪素および/または炭化珪素と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を溶解、含浸させ、Si-SiC系材料相を形成させると共に、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素をSi-SiC系材料相に一体的に形成させて、Si-SiC系材料相と、所望により炭化ホウ素相とからなるマトリックスを形成させる工程と所望により得られた焼成体の最表面にさらに炭化ホウ素を被覆することからなるにより上記の高耐酸化性Si含浸複合材料を製造することを見出して、本発明を完成させたものである。また、本発明によれば、少なくとも、同複合材料の一部にシリカ酸化ホウ素相が形成されている、高耐酸化性Si含浸複合材料が提供される。

【0006】 本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、基本的には、25重量%~65重量%の炭素と、1重量%~10重量%の金属珪素、10重量%~50重量%の炭化珪素と、0重量%~10重量%の炭化ホウ素から構成され、少なくともSi-SiC系材料と炭化ホウ素相とからなるマトリックスが、三次元的に組み合わせ

され互いに分離しないように一体化された炭素繊維からなるヤーン集合体の間に一体的に形成されている。勿論、炭化ホウ素は、任意成分ではあるが、耐酸化性をより強化するには、少なくとも0.1重量%含まれていることが好ましい。ところで、後述するようにSi-SiC系材料を形成させるには、その厚さは、少なくとも0.01mmあることが好ましい。さらに少なくとも0.05mm以上であることが好ましく、少なくとも0.1mm以上であることが一層好ましい。

【0007】 上記の炭素は、実質的に炭素繊維からなる。実質的に炭素繊維からなるとは、バインダー等の副原料由来のものや炭素繊維そのものの表面に形成されている黒鉛質の遊離炭素が微量含まれていてもよいが、骨格部を形成する炭素は、原則として、炭素繊維から構成されていることを意味する。さらに、本発明に係る新規な高耐酸化性Si含浸複合材料において、前記マトリックスが前記ヤーンから離れるのに従って、珪素の含有比率が上昇する傾斜組成を有していることが好ましい。また、上記の高耐酸化性Si含浸複合材料は、気孔率が10%以下、好ましくは、0.5%~3%に制御されている。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明に係る高耐酸化Si含浸複合材料は、炭素繊維束、炭素繊維束内または炭素繊維束の周囲に形成された炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素から形成されている骨格部と、炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素により形成されているマトリックスからなり、前記マトリックスと前記骨格部とは一体的に形成されており、かつ、10%以下の気孔率を有するセラミックスと炭素からなる複合材料から構成される。

【0009】 上述のように、本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、炭化珪素、金属珪素、実質的に炭素繊維からなる炭素、および所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とから構成され、骨格部と、骨格部の周囲に形成されマトリックスとからなる構造を有する高耐酸化性Si含浸複合材料であって、炭素繊維束と、炭素繊維束内または炭素繊維束の周囲に形成された炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素から形成された骨格部と、炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素により形成されたマトリックスを有しているか、あるいは、一部にシリカー酸化ホウ素相が形成されている複合材料である。

【0010】 骨格部は、炭素繊維の束に粉末状のバインダーと、必要に応じてフェノール樹脂粉末等を含有させ、炭素繊維束を調製し、この炭素繊維束の周囲に、熱

可塑性樹脂等のプラスチックからなる柔軟な被膜を形成し、柔軟性中間材としてのプレフォームドヤーンを得、このプレフォームドヤーンを、特開平2-80639号公報に記載されている方法によりシート状、または、織布状にし、必要量を積層した後、ホットプレスで成形し得られた成形体由来のものが好ましい。勿論、この成形体を焼成して得られる焼成体由来のものでもよい。ここで、バインダーとは、金属珪素および/または炭化珪素を含浸する前の炭素繊維束からなる成形体または焼成体のマトリックスとして作用する粉末状の材料であって、焼成後には炭素繊維の束に対して遊離炭素となるピッチ、コークス類を包含させたものをいう。

【0011】 本明細書において、C/Cコンボジットとは、直径が10mm前後の炭素繊維を、通常、数百本~数万本束ねて繊維束(ヤーン)を形成し、この繊維束を熱可塑性樹脂で被覆してプレフォームドヤーンを調製し、これを特開平2-80639号公報に記載されている方法によりシート状、または、織布状にし、このシート状、または、織布状としたものを二次元または三次元方向に配列して一方向シート(UDシート)や各種クロスとしたり、また上記シートやクロスを積層したりすることにより、所定形状の予備成形体(繊維プリフォーム)を形成し、該予備成形体の繊維束の外周に形成されている有機物からなる熱可塑性樹脂等の被膜を焼成し、上記の同皮膜を炭化除去することにより得られるものをいう。なお、本明細書に於いて、参考のために特開平2-80639号公報の記載を引用する。本発明に係るC/Cコンボジットにおいては、上記のヤーン中の炭素繊維以外の炭素成分は、好ましくは炭素粉末であり、とくに好ましくは黒鉛化した炭素粉末である。

【0012】 ヤーンの内部にSi-SiC系材料および所望により含まれてもよい炭化ホウ素からなる相を形成させるには、プレフォームドヤーンの調製時に少なくとも金属珪素または炭化珪素と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を、所定量混合すればよい。ヤーンの表面にSi-SiC系材料および所望により含まれてもよい炭化ホウ素からなる相を形成させるには、プレフォームドヤーンからシート、または、クロスを調製するときに、少なくとも金属珪素または炭化珪素とおよび所望により含まれてもよい炭化ホウ素を所定量混合すればよい。混合方法は、直接金属珪素および/または炭化珪素と所望により炭化ホウ素をヤーンを構成する炭素繊維と炭素繊維の間、あるいは、ヤーンとヤーンの間に入混する方法、バインダーやフェノール樹脂等のヤーンや、ヤーン配列体の調製時、あるいは、ヤーン配列体を積層してシートまたはクロスを調製するときに使用する各種助剤に混合し使用する間接混合方法がある。均一に混合するには、間接混合方法が好ましい。

【0013】 金属珪素および/または炭化珪素の使用量は、設計性能によっても異なるが、通常は、本発明に

係る高耐酸化性Si含浸複合材料の全重量に対して、約11%~60%の範囲内で充分である。また、所望により含まれてもよい炭化ホウ素の量としては、高耐酸化性Si含浸複合材料の全重量に対して、0~10%の範囲内である。勿論、Si-SiC系材料および所望により含まれてもよい炭化ホウ素からなる相は、少なくとも、マトリックスとして形成されていけばよいので、用途毎の要求性能に応じて、ヤーン内部やヤーン表面のいずれにも、これらの材料を含浸させなくともよい。

【0014】 本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料においては、骨格部を構成する材料としては、複数の炭素繊維から形成されている炭素繊維束、好ましくは、炭素繊維束が上記のようなC/Cコンポジットとなっているものを用いる。その各ヤーンを構成する炭素繊維の表面および/または内部には、Si-SiC系材料と所望により形成されていてもよい炭化ホウ素相が形成されている。しかし、各炭素繊維束を構成する炭素繊維の少なくとも一部は、炭素繊維としての構造が、金属珪素および/または炭化珪素との反応により破壊されることなく保持されていることが必要で、これにより、炭素繊維が本来有している機械的強度がほぼ保持される。従って、炭素繊維としては、少なくとも一部の炭素繊維が、炭化珪素化せずに残りやすい構造を有しているC/Cコンポジットが好ましい。しかも、炭素繊維束内におよびヤーン集合体中で相隣り合うヤーン同士の間、Si-SiC系材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素からなるマトリックスが形成された構造を有しているので、耐酸化性が強化されることとなる。

【0015】 本発明において、Si-SiC系材料とは、主成分として珪素と炭化珪素とを含有する材料の総称である。このSi-SiC系材料は、本発明に係る高耐酸化性複合材料を製造するときに形成される、炭素繊維と金属珪素、あるいは、炭化珪素との反応により形成される。例えば、炭素繊維束から形成されたヤーン配列体とヤーン配列体とを金属珪素および/または炭化珪素とを添加したバインダーで結合させて成形体を得、これを700~1200℃で炭化させ、さらに1500~3000℃で焼成して、炭素繊維と炭素繊維の表面に存在する主としてバインダー由来の遊離炭素と、金属珪素および/または炭化珪素とを反応させて形成された、少なくとも一部に実質的に炭化珪素のみからなる相と金属珪素が未反応のまま残っている相とが連続的に変化する材料をいう。

【0016】 すなわち、Si-SiC系材料には、未反応の状態で残存する珪素からなる珪素相からほぼ純粋な炭化珪素に至るまでの、いくつかの相異なる相を含む、典型的には珪素相と炭化珪素相からなるが、炭化珪素相には、珪素の含有量が傾斜的に変化しているSiC共存相を含む。従って、Si-SiC系材料とは、このようにSi-SiC系において、炭素の濃度とし

て、0mol%から50mol%までの範囲以内で含まれてる材料の総称である。本発明に係る高耐酸化性複合部材においては、Si-SiC系材料は、マトリックス部は勿論のこと、炭素繊維束内および/または炭素繊維束の表面にも形成されていてもよい。

【0017】 また、この高耐酸化性Si含浸複合材料は、好ましくは、ヤーンの表面から離れるのに従って珪素の含有比率が上昇する傾斜組成を有するマトリックスを有している。また、この高耐酸化性Si含浸複合材料においては、好ましくは、炭素繊維からなるヤーン集合体は、複数のヤーン配列体から構成されており、各ヤーン配列体はそれぞれ特定本数の炭素繊維を束ねて構成したヤーンをほぼ平行に二次元的に配列することによって形成されており、各ヤーン配列体が積層されることによってヤーン集合体が構成されている。これによって、高耐酸化性Si含浸複合材料は、複数層のヤーン配列体を特定方向に積層した積層構造を有することになる。

【0018】 この場合において、マトリックスの強度の点から、隣接するヤーン配列体における各ヤーンの長手方向が互いに交差していることが特に好ましい。これによって、一層応力の分散が促進されるからである。隣り合うヤーン配列体におけるヤーンの長手方向は、とくに好ましくは、直交している。また、好ましくは、マトリックスが、高耐酸化性Si含浸複合材料の中で互いに連続することで三次元網目構造を形成している。この場合においてとくに好ましくは、マトリックスが各ヤーン配列体においてほぼ平行に二次元的に配列されており、隣り合う各ヤーン配列体中に生成しているマトリックスが互いに連続しており、これによってマトリックスが三次元格子を形成している。また、隣り合うヤーンの間隙には、100%マトリックスが充填されていてもよいが、ヤーンの間隙のうち一部をマトリックスが充填している場合も含む。

【0019】 本発明に係る高耐酸化Si含浸複合材料は、Si-SiC系材料と所望によって含まれていてもよい炭化ホウ素が、マトリックスとして、図2に模式的に示したようにヤーンの表面に沿って生成していることは勿論のこと、炭素繊維束内部および/または同表面にもSi-SiC系材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素からなる相が形成されていてもよい。マトリックス、および/または、炭素繊維束内部および/または同表面に、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素は、これらの箇所、Si-SiC系材料と一体化し、あるいは、独立して島状にSi-SiC系材料からなる海に点在していてもよい。上記のように、複合繊維の基本骨格がSi-SiC系材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素によって強化されているので、耐酸化性が強化されることとなる。炭化ホウ素が含まれていると、高温時に於ける耐酸化性が飛躍的に増大するので好ましい。さらに好ましくは、炭化ホウ素の相が本発明に

係る高耐酸化Si含浸複合材料の最表面に形成されていることが、耐酸化性向上の面から好ましい。

【0020】本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、炭素繊維束からなる内部および/または表面にSi-SiC系材料相が形成されていてもよいヤーンを特定の本数配列した内部および/または表面には、Si-SiC系材料相が形成されているヤーン配列体を積層して構成されるヤーン集合体からなる三次元構造を有するC/Cコンポジットからなる骨格部と、同骨格部を構成するとヤーンとヤーンとの間にマトリックスとして三次元的格子状に形成されたSi-SiC系材料とからなる複合材料である。本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、常温での動摩擦係数が0.1~0.5の範囲内にあり、また、耐酸化性、耐クリープ性、耐スポーリング性を有するSi-SiC系材料からなるマトリックス層を表面に配することにより、C/Cコンポジットの有する低耐酸化性を克服することができ、酸素存在下において高温下に余儀なく曝される摺動材、ブレーキ用部材等として使用が可能である。

【0021】気孔率は、10%以下、好ましくは、0.5%~3%に制御されているので、動摩擦係数の周囲環境の変化による変動量が極めて少なく、安定したブレーキ性能が発揮される。高温条件下での摩耗量は、500℃で1.0%/時間以下、より好ましくは0.6%/時間以下である。また、本来炭化珪素が有する優れた耐磨耗性を取り入れた耐磨耗性を有している。また、本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、600℃に保持された高温雰囲気内でも、極めて優れた耐酸化特性を示す。すなわち、1%の酸素を含む同高温雰囲気中での重量減少量が25%以下、1,000ppmの酸素を含む同高温雰囲気中での重量減少量は実質的に零といえる水準であって、極めて高い耐酸化特性を示すものである。これは上記のように、マトリックス部以外にも、Si-SiC系材料相が、炭素繊維の内部および/または表面にも形成されていることによるものと考えられる。

【0022】本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料の場合には、Si-SiC系材料相がマトリックスを形成しているだけでなく、ヤーンおよび/またはヤーン配列体の内部および/または表面に形成されているので、Si-SiC系材料が溶融してガラスとなり骨格部を酸素から保護する速度の方が、酸素の骨格部内部への拡散速度よりも早いので、骨格部として使用された炭素繊維が拡散してきた酸素により酸化されるような事態を回避でき、骨格部を酸化から保護することができる。従って、本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料の場合には、自己修復性を示すので、より長期間にわたって使用が可能となる。この現象は炭化ホウ素が含まれているとより一層顕著となる。その理由は定かではないが、酸

素と、炭化ホウ素、炭化珪素および/または金属珪素が同時に酸化されて、酸化ホウ素とシリカとからなるガラス相が炭素繊維表面に形成されて、その表面を覆ういわゆるグレージング現象が起きることによるものと思われる。

【0023】炭化珪素および/または金属珪素だけのときと異なり、炭化ホウ素があわせ含まれる場合には、炭化ホウ素が同時に酸化されることにより、グレージング現象が促進されることによるものと推察される。従って、急速な昇温、冷却を反復して行うことが求められる金属製品、ガラス製品、セラミック製品等の加工の際に使用される各種金型用部材、あるいは、これら金属製品、ガラス製品、セラミック製品等の製造装置用部材として、使用可能である。

【0024】上記のように、グレージングされた結果、もはや、これ以上グレージングはしない状態となった本発明に係る複合部材は、炭化珪素、金属珪素、実質的に炭素繊維からなる炭素、シリカー酸化ホウ素とから構成され、骨格部と、骨格部の周囲に形成されマトリックスとからなる構造を有する高耐酸化性Si含浸複合材料であって、炭化珪素の少なくとも50%はβ型で、骨格部は、炭素繊維束と、炭素繊維束内または炭素繊維束の周囲に形成された炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、同材料と一体的に構成されているシリカー酸化ホウ素相とから形成されており、マトリックスは、炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、同材料と一体的に構成されているシリカー酸化ホウ素相とから形成され、前記マトリックスと前記骨格部とは一体的に形成されており、かつ、前記複合材料は10%以下の気孔率を有すること高耐酸化性Si含浸複合材料となる。

【0025】勿論、強制的に、マトリックスが、炭化珪素と金属珪素より構成されるSi-SiC系材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素により形成されている高耐酸化性Si含浸複合材料を酸化を促進させて、製造することも可能である。なお、ここで、一体的とは、必ずしも、両者が渾然一体となっている場合だけでなく、両者の存在が独立して認められている場合も、両者が弱い機械的衝撃で簡単に分離するような状態にない限り、含むものである。従って、Si-SiC系材料の海に、炭化ホウ素の島が点在している状態をも含むものである。

【0026】また、炭素繊維束からなるヤーン集合体を基本構造として骨格部を構成していることから、軽量であり、省エネルギーの要請にもかなう材料であるといえる。とくに、マトリックス形成後においても、炭素繊維が短繊維化することがないので、機械的強度が維持され、ヤーン集合体に於いて、各ヤーン配列体の繊維の長手方向が互いに交差、好ましくは直交しているので、形状の異方性も生じない。骨格部に形成された遊離炭素か

らなるマトリックスも均一性に富む。従って、これに金属珪素を含浸させて製造した本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、均一に金属珪素が分散してゆき、炭素と反応するので、特定の体積中の構成物質の組成は均一である。組成が均一であるので、内部応力が偏在することもない。従って、焼成しても変形が生じにくく、大型で複雑な形状の成型品、なかでも複雑な形状を有する薄肉大型成型品を製造することができるという効果を発揮する。

【0027】さらに、骨格部が炭素繊維束であるため、韌性に富み、優れた耐衝撃性、高硬度性を有する。従って、従来使用されている炭素繊維が有している特性を保持したまま、炭素繊維の欠点である耐高温摩耗性を克服することが可能となった。また、炭素繊維束からなるヤーンとヤーンの間には、連続した開気孔が形成されているので、この気孔に対して金属珪素および/または炭化珪素と、所望により炭化ホウ素を含浸させ、形成させるマトリックスとしてのSi-SiC系材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素から形成される相は、連続構造をとり三次元網目構造をとる。従って、どの部分を切り出しても、骨格部となった炭素繊維に比して高い耐摩耗性を有し、かつ本来炭素繊維が持っている高い放熱性、柔軟性などは維持される。

【0028】本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料の構造的特徴について、説明の簡略化のためにSi-SiC系材料のみが形成されてものを例に挙げて、図面を使用してさらに説明することとする。図1は、本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料の骨格部を説明するための概略斜視図であり、図2は、本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料において、Si-SiC系材料の形成状況を説明するための、その一態様に係る複合部材の一部構造を省略した断面構造を示す断面図である。

【0029】高耐酸化性Si含浸複合材料7の骨格は、図1に示したようにヤーン集合体6によって構成されている。ヤーン集合体6は、ヤーン配列体1A、1B、1C、1D、1E、1Fを上下方向に積層してなる。各ヤーン配列体においては、各ヤーン3が二次元的に配列されており、各ヤーンの長手方向がほぼ平行である。上下方向に隣り合う各ヤーン配列体における各ヤーンの長手方向は、直交している。すなわち、各ヤーン配列体1A、1C、1Eの各ヤーン2Aの長手方向は、互いに平行であり、かつ各ヤーン配列体1B、1D、1Fの各ヤーン2Bの長手方向に対して直交している。各ヤーンは、炭素繊維と、炭素繊維以外の炭素成分とからなる繊維束3からなる。ヤーン配列体が積層されることによって、三次元格子形状のヤーン集合体6が構成される。各ヤーンは、後述するような加圧成形工程の間に押しつぶされ、ほぼ楕円形になっている。

【0030】各ヤーン配列体1A、1C、1Eにおいては、隣り合う各ヤーンの間隙には、マトリックス8が

充填されており、各マトリックス8はヤーン2Aの表面に沿ってそれと平行に延びている。各ヤーン配列体1B、1D、1Fにおいては、隣り合う各ヤーンの間隙には、別のマトリックス8が形成されており、このマトリックス8は、ヤーン2Bの表面に沿ってそれと平行に延びている。図2に示したように、Si-SiC系材料からなっているマトリックス8は、各ヤーンの表面を被覆する形で形成されている。また、図2に示した態様においては、複合部材の内部において、炭素繊維束であるヤーン内部にSi-SiC系材料相が形成されている。

【0031】各マトリックス8は、それぞれヤーンの表面に沿って細長く、好ましくは直線状に延びており、各マトリックス8とは互いに直交している。そして、ヤーン配列体1A、1C、1Eにおけるマトリックス8と、これに直交するヤーン配列体1B、1D、1Fにおけるマトリックス8とは、それぞれヤーン2Aと2Bとの間隙部分で連続している。この結果、マトリックス8は、全体として、三次元格子を形成している。Si-SiC系材料相においては、それぞれ、隣接する炭素繊維の表面から離れるほど、珪素濃度が高くなる傾斜組成を有していることが好ましい。プレーキ用部材用、研削用部材などの材料としては、高耐酸化性Si含浸複合材料の表面がSi-SiC系材料相から形成されていることが好ましい。

【0032】ここで、Si-SiC系材料を焼成体に含ませしめることにより形成されるマトリックス層の厚さは、少なくとも0.01mmあることが好ましい。さらに少なくとも0.05mm以上あることが好ましく、少なくとも0.1mm以上であることが一層好ましい。このマトリックス層の厚さが0.01mm未満の場合は、高酸化条件下において、摺動材として要求される耐久性を十分に付与することができないからである。

【0033】また、本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料において、Si-SiC系材料相において炭素と結合した状態で存在する珪素の濃度は、隣接する炭素繊維の表面から内部に向かって小さくなることが好ましい。マトリックス、およびヤーンおよび/またはヤーン配列体の内部および/または表面において、珪素濃度に傾斜を持たせることにより、強酸化腐食環境での耐食性および強度、表層部および内層部の欠陥へのヒーリング機能を著しく向上させることができ、さらに熱膨張係数差による材料の熱応力劣化を防止できる。これは、表層部の珪素濃度が、内層部の珪素濃度よりも相対的に高いため、発生したマイクロクラックが、加熱中にヒーリングされ、耐酸化性を保持するからである。とくに、本発明において、ヤーンおよび/またはヤーン配列体の内部および/または表面にSi-SiC系材料相が形成されている態様を含むが、この態様を含むことにより、仮に、予想を超える異常な応力が加えられて、炭素繊維の一部が表面に露出してきても、ヤーンおよび/またはヤ

ーン配列体の内部および／または表面に形成されたSi-SiC系材料相が自己修復性を示すという効果を発揮する。

【0034】 また、本発明の高耐酸化性Si含浸複合材料に含まれてもよい炭化ホウ素は、潤滑性を有するため、炭素繊維からなる骨格部に含有させることにより、Si-SiC系材料を形成させた骨格部の部分においても、繊維の潤滑性を維持することができ、靱性の低下を防ぐことができる。なお、例えば、炭化ホウ素の含有量は、炭素繊維からなる骨格部100重量%に対し、0.1〜10重量%であることが好ましい。0.1重量%未満では炭化ホウ素による潤滑性付与の効果が十分に得られず、10重量%を超える場合は炭化ホウ素の脆さが高耐酸化性Si含浸複合材料にも現れてくるからである。

【0035】 このような、本発明の高耐酸化性Si含浸複合材料は、C/Cコンポジットの耐衝撃性、高硬度性および軽量性と、Si-SiC系材料の、耐酸化性、耐スポーリング性、自己潤滑性、耐磨耗性等を併せ持ち、さらに、自己修復性をも有するため、高温酸化条件下での使用に長期間耐えることができるので、摺動材、ブレーキ用部材等として、好適に用いることができる。

【0036】 本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、好ましくは以下詳述する方法により製造可能である。炭素繊維内に金属珪素と炭化珪素とから選ばれた少なくとも一種類の材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素が添加されていてもよい炭素繊維の炭素繊維束からなるヤーンとヤーン、および／またはヤーン配列体とヤーン配列体を金属珪素と炭化珪素とから選ばれた少なくとも一種類の材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を添加したバインダーを、あるいは、前記金属珪素、炭化珪素、および炭化ホウ素のいずれも含まないバインダーを使用して成形した成形体を焼成し、焼成体を形成する工程と、得られた焼成体に、所望により金属珪素、炭化珪素および炭化ホウ素から選ばれた少なくとも一種類の材料を添加し、ついで、焼成体の重量と、焼成体に含まれる金属珪素と炭化珪素の合計重量との総合計重量1kg当たり0.1NL以上の不活性ガスを流しつつ、炉内温度1100〜1400℃、炉内圧0.1〜10hPaで1時間以上保持して、前記焼成体の開気孔内部へ金属珪素、炭化珪素を溶解、含浸させてSi-SiC系材料相を形成させると共に、Si-SiC系材料相に所望により炭化ホウ素を分散させるなどにより、Si-SiC系材料相と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とからなるマトリックスを形成させる工程と所望により得られた焼成体にさらに炭化ホウ素を被覆することにより、高耐酸化性Si含浸複合材料を製造する。

【0037】 第1に、本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、炭素繊維内に金属珪素と炭化珪素とから選ばれた少なくとも一種類の材料と所望により含まれて

いてもよい炭化ホウ素が添加された炭素繊維の炭素繊維束からなるヤーンとヤーン、および／またはヤーンを配列して構成したヤーン配列体とヤーン配列体を、金属珪素と炭化珪素とから選ばれた少なくとも一種類の材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素が添加されたバインダーを使用して、成形した成形体を焼成することにより、炭素繊維内、および／またはヤーンの表面に、金属珪素と炭化珪素とから選ばれた少なくとも一種類の材料と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とを含む焼成体を形成する工程によっても製造可能である。

【0038】 第2に、本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、炭素繊維内に金属珪素と炭化珪素とから選ばれた少なくとも一種類の材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素が添加された炭素繊維の炭素繊維束からなるヤーンとヤーン、および／またはヤーン配列体とヤーン配列体を金属珪素、炭化珪素、および炭化ホウ素のいずれも含まないバインダーを使用して成形した成形体を焼成し、焼成体を形成する工程と、得られた焼成体に、金属珪素および／または炭化珪素と所望により炭化ホウ素を添加し、ついで、焼成体の重量と、焼成体に含まれる金属珪素と炭化珪素の重量との合計重量1kg当たり0.1NL以上の不活性ガスを流しつつ、炉内温度1100〜1400℃、炉内圧0.1〜10hPaで1時間以上保持した後、温度を1450〜2500℃に昇温して、前記焼成体の開気孔内部へ金属珪素および／または炭化珪素と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を溶解、含浸させてSi-SiC系材料相を形成させると共に、Si-SiC系材料相に所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を分散させるなどにより、Si-SiC系材料相と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とからなるマトリックスを形成させる工程から製造することも可能である。炭化ホウ素を含まない場合には、溶解、含浸させる温度は、1700〜1800℃が好ましい。

【0039】 第3に、本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、第1の方法により焼成体を形成する工程と、ついで、得られた焼成体に、第2の方法と同様に、金属珪素および／または炭化珪素と所望により炭化ホウ素を添加し、ついで、焼成体の重量と、焼成体に含まれる全金属珪素と全炭化珪素の重量との合計重量1kg当たり0.1NL以上の不活性ガスを流しつつ、炉内温度1100〜1400℃、炉内圧0.1〜10hPaで1時間以上保持した後、温度を1450〜2500℃に昇温して前記焼成体の開気孔内部へ金属珪素および／または炭化珪素と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を溶解、含浸させ、Si-SiC系材料相を形成させると共に、Si-SiC系材料相に所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を分散させるなどにより、Si-SiC系材料相と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とからなるマトリックスを形成させる工程から製造す

ることも可能である。炭化ホウ素を含まない場合には、溶融、含浸させる温度は、1700～1800℃が好ましい。

【0040】 第4に、本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、上記にいずれかの方法により得られたものの最表面に炭化ホウ素を溶射して、被覆することにより製造することも可能である。さらに、炭素繊維束を特開平2-80639号に記載の方法により熱可塑性樹脂等のプラスチックで被覆し、プレフォームドヤーンを得、これからシート状または織布状にして、これから積層体を製造し、これから成形された成形体、あるいは、同成形体の焼成体、すなわち、C/Cコンポジットを使用したものでもよい。C/Cコンポジットの場合には、金属珪素および/または炭化珪素と所望により炭化ホウ素とを、炭素繊維内に添加しても、バインダーに添加してもよい。さらに、焼成体にも添加してもよい。添加方法には、いずれの方法を採用する場合でも、とくに制限はなく、その添加時期に応じて、適切であると考えられる方法により、添加すればよい。

【0041】 次に、上記の第2の製造方法において、C/Cコンポジットを用いた場合を例にとり、さらに説明することとする。炭素繊維の束に対して、最終的にマトリックスとなる粉末状のバインダーピッチ、コークス類を包含させ、さらに必要に応じてフェノール樹脂粉末等を含ませることによって、炭素繊維束を作製する。炭素繊維束の周囲に、熱可塑性樹脂等のプラスチックからなる柔軟な被膜を形成し、プレフォームドヤーンを得る。このプレフォームドヤーンを、ヤーン状にし、必要量を積層した後、ホットプレスで300～2000℃、常圧～500kg/cm²の条件下で成形することによって、成形体を得る。または、この成形体を、必要に応じて700～1200℃で炭化させ、1500～3000℃で黒鉛化して、焼結体を得る。

【0042】 炭素繊維は、石油ピッチ若しくはコールタールピッチを原料とし、紡糸用ピッチの調製、溶融紡糸、不融化及び炭素化して得られるピッチ系炭素繊維並びにアクリロニトリル（共）重合体繊維を炭素化して得られるPAN系炭素繊維のいずれのものでもよい。マトリックスの形成に必要な炭素前駆体としては、フェノール樹脂やエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂およびタール、ピッチ等が用いられるが、コークス類や各種有機化合物等を含んでもよい。当然のことながら、上記の方法のうち、第3の方法においては、これらに少なくとも金属珪素または炭化珪素と、所望により炭化ホウ素を添加混合して使用してもよいことはいうまでもない。

【0043】 ついで、上記のように作製された焼成体と少なくとも金属珪素または炭化珪素と、所望により添加されることもある炭化ホウ素とを、1100～1400℃の温度域、炉内圧0.1～10hPaで1時間以上保持する。保持時間は、種々の要因により変動しう

が、無機ポリマーないし無機物のセラミックス化への変化に伴うCO等の発生ガスを焼成雰囲気より除去し、また大気中のO₂等による外部からの焼成雰囲気の汚染を防止するに十分な時間であればよい。また、この際、成形体または焼成体と珪素の合計重量1kg当たり0.1NL（ノルマルリットル：1200℃、圧力0.1hPaの場合、5065リットルに相当）以上の不活性ガスを流しつつ、焼成体表面にSi-SiC系材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素からなる相を形成することが好ましい。ついで、温度1450～2500℃に昇温して前記焼成体の開気孔内部へ珪素および/または炭化珪素と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を溶融、含浸させ、Si-SiC系材料を形成すると共に、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素をSi-SiC系材料相に一体的に形成させて、Si-SiC系材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とからなる相を形成させる。なお、炭化ホウ素を含まない場合には、溶融、含浸させる温度は、1700～1800℃が好ましい。

【0044】 焼成体と少なくとも金属珪素または炭化珪素と所望により添加される炭化ホウ素とを、1100～1400℃の温度、0.1～10hPaの圧力に1時間以上保持し、かつその際、焼成体と、金属珪素と炭化珪素の合計重量1kg当たり不活性ガスを0.1NL以上、好ましくは1NL以上、さらに好ましくは10NL以上流すように制御することが望ましい。このような、焼成時（すなわち、少なくとも金属珪素または炭化珪素と所望により添加される炭化ホウ素の溶融、含浸前の段階）不活性ガス雰囲気にするることにより、無機ポリマーないし無機物のセラミックス化への変化に伴うCO等の発生ガスを焼成雰囲気より除去し、また大気中のO₂等による外部からの焼成雰囲気の汚染を防止することによりその後上記金属珪素、炭化珪素等の材料を溶融、含浸して得られる複合材料の気孔率を低く維持することができる。

【0045】 また、焼成体へ金属珪素および/または炭化珪素と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を溶融、含浸する際には、雰囲気温度を1450～2500℃に昇温する。この場合、焼成炉内圧は0.1～10hPaの範囲が好ましい。炭化ホウ素を含まない場合には、溶融、含浸させる温度は、1700～1800℃が好ましい。

【0046】 上記のように、熱可塑性樹脂等の柔軟性材料での炭素繊維束（ヤーン）の被覆、および珪素および/または炭化珪素の含浸、溶融との組み合わせにより、焼成体において、該柔軟性材料が熱分解してヤーンとヤーンと間隙には細長い開気孔が残る、この細長い開気孔に沿って珪素および/または炭化珪素が焼成体の奥まで浸透しやすくなる。この浸透の過程で、珪素および/または炭化珪素がヤーンの炭素と反応してヤーン表面

側から徐々に炭化し、本発明で使用する高耐酸化性Si含浸複合材料を生成させることとなる。なお、用途に応じて、このような構成を有する高耐酸化性Si含浸複合材料をC/Cコンポジットからなる骨格部の表層部の一部にのみいわゆる高耐酸化性Si含浸複合材料層として形成してもよい。勿論、炭化ホウ素からなる層を最表面に溶射により形成してもよい。

【0047】マトリックス層を形成するSi-SiC系材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とからなる相の厚さの調節は、成形体または焼成体の開気孔率およびその細孔径により行う。例えば、Si-SiC系材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とからなる相の厚さを0.01~10mmとする場合には、少なくとも成形体または焼成体の表面近傍における開気孔率を5~50%、平均細孔径を1μm以上とする。成形体または焼成体の開気孔率は10~50%であることが好ましく、平均細孔径は10μm以上とすることが好ましい。開気孔率を5%未満とすると、成形体または焼成体中のバインダーを除去しきれず、50%より大きくすると、骨格部の内部深くにまでSi-SiC系材料が含浸形成し、複合材料の耐衝撃性が低下するからである。

【0048】また、高耐酸化性Si含浸複合材料層を炭素繊維束の表面にのみ形成するには、少なくとも表面近傍の開気孔率が焼成中に0.1~30%になるように調整した成形体を用いることが好ましい。すなわち、熱分解する有機物からなる柔軟性中間材の被膜の炭素繊維束に対する厚さを調整すればよい。

【0049】成形体または焼成体の開気孔率を、表面から内部に向かって小さくなるようにするには、バインダーピッチの異なるプリフォームドヤーンからなる複数のプリフォームドシートを、内側から表層側に向かってバインダーピッチが大きくなるように配置して成形することにより行う。

【0050】また、上記のSi-SiC系材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とからなる相における珪素濃度に傾斜を設ける場合には、表面近傍の開気孔率が表面から内部に向かって小さくなるように調整した焼成体、または少なくとも表面近傍の開気孔率が焼成中に表面から内部に向かって小さくなるように調整した成形体を用いて、複合材料の製造を行う。高耐酸化性Si含浸複合材料の開気孔率を10%以下に制御するには、少なくとも金属珪素または炭化珪素と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素を焼成体中含浸させる際に、焼成体の開気孔率に応じて金属珪素、炭化珪素、および炭化ホウ素の量を調整することにより容易に行うことができる。

【0051】本発明に於いて、上記の新規な高耐酸化性Si含浸複合材料を使用して摺動材、ブレーキ用部材等を製造するに際しては、上記のように製造した複合材

料を平面研削盤等により適宜な寸法に切断加工し、平面研削仕上げすることにより製造すればよい。特定形状の大型部材の場合には、炭素繊維束から構成されるヤーンを積層するなどして、先ず所望の形に成形し、これを焼成することによりSi-SiC系材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とからなる相をヤーンおよび/またはヤーン配列体の内部および/または表面に形成させると共に、焼成体を形成し、この焼成体に少なくとも金属珪素または炭化珪素と、所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とを含浸、溶融させてSi-SiC系材料と所望により含まれていてもよい炭化ホウ素とからなるマトリックスを形成させることにより製造することができる。本発明の高耐酸化性Si含浸複合材料は、とくに、高温下での耐酸化性の要求される金型部材、摺動材、ブレーキ用部材等として、好適に使用できる。

【0052】

【実施例】次に、本発明を実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。なお、本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料の耐酸化性は、以下に示す方法より評価した。

【0053】(耐酸化性の評価方法) 雰囲気中の酸素濃度が10ppm、100ppm、1,000ppm、1%または21%に調整した一連のチャンバーを用意し、それぞれのチャンバー内の温度を600℃に設定した。このように準備したチャンバー内に、それぞれ試験用試料を入れ、その状態で100時間試料を保持した。100時間経過後、試料をそれぞれ取り出し、その重量を測定し、重量減少率(%)を次式により求めた。

$$\text{重量減少率}(\%) = [(W1 - W0) / (W0)] \times 100$$

(ただし、式中、W1はチャンバー内に100時間保持した後の試料重量を、W0は試験開始前の試料の重量を示す)。

【0054】(実施例1) 一方向に引き揃えた直径7μmの炭素繊維の束にフェノール樹脂を含浸させながら、一万2千本炭素繊維を束ね、このものと金属珪素、マトリックス炭素の前駆体であるフェノール樹脂、バインダーを一緒にして、熱可塑性樹脂であるポリエチレン樹脂製のチューブに入れ、骨格部の構成の最小単位であるヤーンを調製した。このときのヤーンの組成は、40重量%の炭素繊維と、30重量%のマトリックス炭素の前駆体であるフェノール樹脂と、30重量%の金属珪素とから構成されていた。このようにして調製した一連のヤーンを用いてプレプレグシートを織り上げた。このようにして調製した一連のプレプレグシートを必要量積層して、この積層体をホットプレスで600℃、100kg/cm²で成形した。この成形体を窒素雰囲気中、温度2,000℃で焼成して、厚さ20mmのC/Cコンポジットを得た。得られたC/Cコンポジットを用いて、アルキメデス法により測定した密度は、1.7g/cm

3で、また同じくアルキメデス法により測定した開気孔率は、10%であった。

【0055】 次に、得られたC/Cコンボジットを、気孔率が5%となるのに十分な量からなる、純度99.8%、平均粒径1mmの金属珪素粉末で充填されたカーボンつば内に立設した。ついで、焼成炉内にカーボンつばを移動した。焼成炉内の温度を1300℃、不活性ガスとしてアルゴンガス流量を20NL/分、焼成炉内圧を1hPa、その保持時間を4時間として処理した後、焼成炉内の圧力をそのまま保持しつつ、炉内温度を1600℃に昇温することにより、C/Cコンボジットに金属珪素を含浸させて、気孔率5%の高耐酸化性Si含浸複合材料を製造した。

【0056】 得られた高耐酸化性Si含浸複合材料を用いて耐酸化性の測定に供したところ、図3に示すように1%の酸素を含む雰囲気中での重量減少量はほぼ25%、1,000ppmの酸素を含む雰囲気中での重量減少量は約3%で、100ppmの酸素を含む雰囲気中での重量減少量は極めて僅かで、実質的に零といえることができる程度のものであった。同時に試験したC/Cコンボジットと比較したとき、1,000ppmにおける減少率は約10分の1以下であり、また、従来法で製造したSi含浸複合材料と比較しても1%の酸素存在下では、2分に1以下、1,000ppmの酸素の存在下では約3分に1以下であった。このことから本願発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、極めて優れた耐酸化特性を示すことが分かる。

【0057】 (実施例2) 一方向に引き揃えた直径7μmの炭素繊維の束にフェノール樹脂を含浸させながら、一万二千本炭素繊維を束ね、このものと金属珪素、マトリックス炭素の前駆体であるフェノール樹脂、バインダーと一緒に、熱可塑性樹脂であるポリエチレン樹脂製のチューブに入れ、骨格部の構成の最小単位であるヤーンを調製した。このときのヤーンの組成は、40重量%の炭素繊維と、30重量%のマトリックス炭素の前駆体であるフェノール樹脂と、30重量%の金属珪素とから構成されていた。このようにして調製した一連のヤーンを用いてプレプレグシートを織り上げた。このようにして調製した一連のプレプレグシートを必要量積層して、この積層体をホットプレスで600℃、100kg/cm²で成形した。この成形体を窒素雰囲気中、温度2,000℃で焼成して、厚さ20mmのC/Cコンボジットを得た。得られたC/Cコンボジットを用いて、アルキメデス法により測定した密度は、1.7g/cm³で、また同じくアルキメデス法により測定した開気孔率は、10%であった。

【0058】 次に、得られたC/Cコンボジットを、気孔率が5%となるのに十分な量からなる、純度99.8%、平均粒径1mmの金属珪素粉末と炭化ホウ素とで充填されたカーボンつば内に立設した。ついで、焼成

炉内にカーボンつばを移動した。焼成炉内の温度を1300℃、不活性ガスとしてアルゴンガス流量を20NL/分、焼成炉内圧を1hPa、その保持時間を4時間として処理した後、焼成炉内の圧力をそのまま保持しつつ、炉内温度を1600℃に昇温することにより、C/Cコンボジットに金属珪素と炭化ホウ素とを含浸させて、気孔率5%の高耐酸化性Si含浸複合材料を製造した。

【0059】 得られた高耐酸化性Si含浸複合材料を用いて耐酸化性の測定に供したところ、図3に示すように1%の酸素を含む雰囲気中での重量減少量はほぼ2%、1,000ppmの酸素を含む雰囲気中での重量減少量は0.3%で、100ppmの酸素を含む雰囲気中での重量減少量は極めて僅かで、実質的に零といえることができる程度のものであった。同時に試験したC/Cコンボジットと比較したとき、1,000ppmにおける減少率は約10分の1以下であり、また、従来法で製造したSi含浸複合材料と比較しても1%の酸素存在下では、2分に1以下、1,000ppmの酸素の存在下では約3分に1以下であった。このことから本願発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料は、極めて優れた耐酸化特性を示すことが分かる。

【0060】

【発明の効果】 本発明の新規な高耐酸化性Si含浸複合材料は、耐酸化性が著しく強化されたものである。従って、高温下での耐酸化性が高度に要求される金型用部材、摺動材、航空機用等の大型輸送用機関のブレイキ用部材として極めて優れた性質を有しているといえることができる。高い耐高温特性を有しているため、高温に曝される条件下で使用される金属溶湯用部材としても好適に使用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料の骨格部の構造を模式的に示す斜視図である。

【図2】 本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料の一態様であるSi-SiC系材料が形成された複合部材において、Si-SiC系材料の形成状況を説明するために、一部構造を省略した断面構造を示す断面図である。

【図3】 本発明に係る高耐酸化性Si含浸複合材料の一態様であるSi-SiC系材料が形成された高耐酸化性Si含浸複合材料の耐酸化性を試験したときの重量減少の状態を示す図である。

【符号の説明】

1A、1B、1C、1D、1Eおよび1F…ヤーン配列体、2A…ヤーン、2B…ヤーン、3…繊維束(ヤーン)、4…炭化珪素相、4A…炭化珪素相、5…Si-SiC系材料相、5A…Si-SiC系材料相、6…ヤーン集合体、7…高耐酸化性Si含浸複合材料、8…マトリックス。

A detailed diagram of a multi-layered structure, likely a composite material or a biological tissue. The structure consists of multiple layers, each containing elongated, oval-shaped elements. The layers are labeled 2A, 2B, 2, 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f, 2g, 2h, 2i, 2j, 2k, 2l, 2m, 2n, 2o, 2p, 2q, 2r, 2s, 2t, 2u, 2v, 2w, 2x, 2y, and 2z. The diagram shows the arrangement and orientation of these layers and their constituent elements.

This diagram shows a cross-section of a cylindrical assembly. It consists of an outer shell (2A) and an inner core (5). Three circular features (3) are arranged horizontally across the center. Each feature has a central core (4A) and is surrounded by a ring (4). The entire assembly is bounded by end caps (2B). Labels 5A point to the outer shell, 8 to the inner core, and 2A to the outer shell's side.

氧化剂浓度	C/C 重量减少 (%)	Si-C/C 重量减少 (%)	Si-含浸複合材料 重量减少 (%)
10ppm	~2	~2	~2
100ppm	~8	~4	~4
1000ppm	~35	~10	~6
1%	100	~60	~23
21%	-	~73	~40

フロントページの続き

Fターム(参考) 3J011 LA01 QA11 SA05 SD01 SD02
SE10
4G001 BA23 BA62 BA78 BA86 BB04
BB22 BB23 BB62 BB86 BC22
BC31 BC32 BC33 BC46 BC47
BC52 BC54 BC57 BD07 BD12
BD36 BE03 BE11 BE15 BE33

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It consists of silicon carbide, metal silicon, carbon that consists of a carbon fiber substantially, and boron carbide which may be contained by the request. The frame section, It is the high oxidation resistance Si sinking-in composite material which has the structure which is formed in the perimeter of the frame section and consists of a matrix, and at least 50% of silicon carbide is beta mold. The frame section The Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide formed in the perimeter of a carbon fiber bundle, and the inside of a carbon fiber bundle or a carbon fiber bundle, and metal silicon, It is formed from the boron carbide which may be contained by the request. A matrix It is formed of the Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide and metal silicon, and the boron carbide which may be contained by the request. Said matrix and said frame section are a high oxidation resistance Si sinking-in composite material characterized by being formed in one and said composite material having 10% or less of porosity.

[Claim 2] High oxidation resistance Si sinking-in composite material according to claim 1 with which said matrix is characterized by being formed along a frame section front face.

[Claim 3] High oxidation resistance Si sinking-in composite material according to claim 1 or 2 with which the content ratio of the silicon in the Si-SiC system ingredient formed in the inside of the Si-SiC system ingredient which forms said matrix, and/or a carbon fiber bundle, and/or the perimeter of a carbon fiber bundle is characterized by having the inclination presentation which rises as it separates from said frame section front face.

[Claim 4] Said frame section Carbon components other than a carbon fiber and a carbon fiber, and metal silicon and/or silicon carbide, The yarn which consisted of carbon fiber bundles containing the boron carbide which may furthermore be contained by the request Mostly two or more [at least] yarn array objects which arranged two-dimensional and were produced in parallel High oxidation resistance Si sinking-in composite material given in any 1 term of claims 1-3 characterized by manufacturing from the Plastic solid which consists of the yarn aggregates produced by carrying out a required-number laminating so that it may intersect perpendicularly by turns.

[Claim 5] High oxidation resistance Si sinking-in composite material given in any 1 term of claims 1-4 characterized by forming the three-dimensional network because said matrix continues mutually in said high oxidation resistance Si sinking-in composite material.

[Claim 6] High oxidation resistance Si sinking-in composite material given in any 1 term of claims 1-5 whose oxygen densities which 25% weight reduction within the elevated-temperature ambient atmosphere held at 600 degrees C produces are 1% or less.

[Claim 7] It consists of silicon carbide, metal silicon, carbon that consists of a carbon fiber substantially, and silica-boron oxide. The frame section, It is the high oxidation resistance Si sinking-in composite material which has the becoming structure, and at least 50% of silicon carbide is beta mold. it forms in the perimeter of the frame section – having – a matrix – since

— the frame section The Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide formed in the perimeter of a carbon fiber bundle, and the inside of a carbon fiber bundle or a carbon fiber bundle, and metal silicon, It is formed from this ingredient and the silica-boron oxide phase constituted in one. A matrix It is formed from the Si-Si system ingredient which consists of silicon carbide and metal silicon, this ingredient, and the silica-boron oxide phase constituted in one. Said matrix and said frame section are a high oxidation resistance Si sinking-in composite material characterized by being formed in one and said composite material having 10% or less of porosity.

[Claim 8] Yarn and yarn which consist of a carbon fiber bundle by which the boron carbide which may be contained by metal silicon or silicon carbide, and request at least in the bundle of a carbon fiber is added, And/or, the Plastic solid fabricated using at least one kind of ingredient chosen from metal silicon and silicon carbide in the yarn array object and the yarn array object, and the binder which added the boron carbide which may be contained by the request, Or the process which calcinates the Plastic solid fabricated using the binder containing neither said metal silicon nor silicon carbide nor boron carbide, and forms a baking object, At least one kind of ingredient chosen as the inside of the body from metal silicon, silicon carbide, and boron carbide by the request is added. obtained baking — subsequently Passing the inert gas of 0.1 or more NLs per total indicator weight of 1kg of the weight of a baking object, and the sum total weight of metal silicon and silicon carbide contained in a baking object After holding whenever [furnace temperature] for 1 hour or more with 1100-1400 degrees C and the furnace internal pressure of 0.1-10hPa, a temperature up is carried out to the temperature of 1450-2500 degrees C. Inside [of said baking object] an open pore Metal silicon and/or silicon carbide, While fusing the boron carbide which is contained by request and may be, infiltrating it and making a Si-SiC system ingredient phase form The boron carbide which may be contained by the request is made to form in a Si-SiC system ingredient phase in one. A Si-SiC system ingredient phase, It is characterized by consisting of covering boron carbide further on the maximum front face of the process in which the matrix which consists of a boron carbide phase by request is made to form, and the baking object acquired by the request. It consists of silicon carbide, metal silicon, carbon that consists of a carbon fiber substantially, and boron carbide which may be contained by the request. The frame section, It is the high oxidation resistance Si sinking-in composite material which has the structure which is formed in the perimeter of the frame section and consists of a matrix, and at least 50% of silicon carbide is beta mold. The frame section The Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide formed in the perimeter of a carbon fiber bundle, and the inside of a carbon fiber bundle or a carbon fiber bundle, and metal silicon, It is formed from the boron carbide which may be contained by the request. A matrix It is formed of the Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide and metal silicon, and the boron carbide which may be contained by the request. Said matrix and said frame section are the manufacture approach of the high oxidation resistance Si sinking-in composite material characterized by being formed in one and said composite material having 10% or less of porosity.

[Claim 9] The manufacture approach of a high oxidation resistance Si sinking-in composite material according to claim 8 that the carbon fiber bundle to be used was covered with thermoplastics, and is characterized by ****.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a new high oxidation resistance Si sinking-in composite material usable as the various members for machining, as which the oxidation resistance under an elevated temperature is required, i.e., the jig for metal molten metals, the member for grinding, various metal mold, a member for manufacturing installations, etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In connection with the technological innovation in each industrial field, the needs for various members more usable under a high temperature service are increasing. The present condition is that the appearance of the ingredient which was lightweight as the member for heat treatment of the metal goods called for, glassware, and a ceramic product or a member for manufacturing installations of these products as for repeating a rapid temperature up and cooling and performing them, and could fabricate in the desired form, and was excellent in thermal shock nature especially is searched for. As an ingredient which fills such a demand, the various charges of ceramic lumber, carbon, the carbon fiber compound carbon material called the so-called C/C composite are mentioned. However, the charge of ceramic lumber is inferior to thermal shock resistance, and has the fault of being divided comparatively simply. On the other hand, although carbon, and C / C composite are excellent in thermal shock resistance, since an ingredient is carbon, the use ambient atmosphere is limited. That is, since it reacts with oxygen and burns, there is a problem that it cannot be used at all under the ambient atmosphere in which oxygen and moisture exist. Therefore, the present condition is that the ingredient which combined the outstanding thermal shock resistance and oxidation resistance does not exist.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Are usable as various members for machining more usable under a high temperature service. Members for heat treatment, such as metal goods with which repeating a rapid temperature up and cooling and performing them is called for especially, glassware, and a ceramic product, Or as members for manufacturing installations, such as these metal goods, glassware, and a ceramic product, it is lightweight, and can fabricate easily in a desired form, and is in offering a new high oxidation resistance Si sinking-in composite material which was expensive and was excellent also in thermal shock resistance and its manufacture approach of the oxidation resistance under an elevated temperature. Furthermore, it is in offering a new high oxidation resistance Si sinking-in composite material which has high oxidation resistance usable also as various members used under a super-elevated temperature, and its manufacture approach.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order that invention-in-this-application persons may attain

the above-mentioned purpose, as a result of examining many things, it consists of silicon carbide, metal silicon, carbon that consists of a carbon fiber substantially, and boron carbide which may be contained by the request. The frame section, It is the high oxidation resistance Si sinking-in composite material which has the structure which is formed in the perimeter of the frame section and consists of a matrix, and at least 50% of silicon carbide is beta mold. The frame section The Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide formed in the perimeter of a carbon fiber bundle, and the inside of a carbon fiber bundle or a carbon fiber bundle, and metal silicon, It is formed from the boron carbide which may be contained by the request. A matrix It is formed of the Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide and metal silicon, and the boron carbide which may be contained by the request. It is formed in [said matrix and said frame section] one, and said composite material completes header this invention for the above-mentioned purpose being attained with the high oxidation resistance Si sinking-in composite material which has 10% or less of porosity.

[0005] Furthermore, yarn and yarn which consist of a carbon fiber bundle by which the boron carbide which may be contained by metal silicon or silicon carbide, and request at least in the bundle of a carbon fiber is added, And/or, the Plastic solid fabricated using at least one kind of ingredient chosen from metal silicon and silicon carbide in the yarn array object and the yarn array object, and the binder which added the boron carbide which may be contained by the request, Or the process which calcinates the Plastic solid fabricated using the binder containing neither said metal silicon nor silicon carbide nor boron carbide, and forms a baking object, At least one kind of ingredient chosen as the inside of the body from metal silicon, silicon carbide, and boron carbide by the request is added. obtained baking – subsequently Passing the inert gas of 0.1 or more NLs per total indicator weight of 1kg of the weight of a baking object, and the sum total weight of metal silicon and silicon carbide contained in a baking object After holding whenever [furnace temperature] for 1 hour or more with 1100-1400 degrees C and the furnace internal pressure of 0.1-10hPa, a temperature up is carried out to the temperature of 1450-2500 degrees C. Inside [of said baking object] an open pore Metal silicon and/or silicon carbide, While fusing the boron carbide which is contained by request and may be, infiltrating it and making a Si-SiC system ingredient phase form The boron carbide which may be contained by the request is made to form in a Si-SiC system ingredient phase in one. A Si-SiC system ingredient phase, It is a making [found out manufacturing the more nearly above-mentioned high oxidation resistance Si sinking-in composite material to consist of covering boron carbide further on the maximum front face of the process in which the matrix which consists of a boron carbide phase by request is made to form, and the baking object acquired by the request, and / complete this invention]-it thing. Moreover, according to this invention, the high oxidation resistance Si sinking-in composite material with which the silica-boron oxide phase is formed in some of these composite material is offered at least.

[0006] The high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention Fundamentally 25 % of the weight - 65% of the weight of carbon, and 1 % of the weight - 10% of the weight of metal silicon and 10 % of the weight - 50% of the weight of silicon carbide, It consists of 0 % of the weight - 10% of the weight of boron carbide, and is formed in one between the yarn aggregates with which the matrix which consists of a Si-SiC system ingredient and a boron carbide phase at least consists of a carbon fiber unified so that it might be together put in three dimensions and might not dissociate mutually. Of course, although boron carbide is an arbitration component, in order to strengthen oxidation resistance more, it is desirable [boron carbide] to be contained at least 0.1% of the weight. By the way, in order to make a Si-SiC system ingredient form so that it may mention later, as for the thickness, it is desirable that there is at least 0.01mm. It is desirable that it is furthermore at least 0.05mm or more, and it is much more desirable that it is at least 0.1mm or more.

[0007] The above-mentioned carbon consists of a carbon fiber substantially. Although ***** rare ***** also has the good free carbon of the graphite currently formed in the front face of the thing of the auxiliary material origins by consisting of a carbon fiber substantially, such as a binder, or the carbon fiber itself, the carbon which forms the frame section means consisting of carbon fibers in principle. Furthermore, in a new high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention, it is desirable to have the inclination presentation to which the content ratio of silicon rises according to said matrix separating from said yarn. Moreover, as for the above-mentioned high oxidation resistance Si sinking-in composite material, porosity is preferably controlled to 0.5% - 3% 10% or less.

[0008]

[Embodiment of the Invention] The Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide with which the high anti-oxidation Si sinking-in composite material concerning this invention was formed in the inside of a carbon fiber bundle and a carbon fiber bundle, or the perimeter of a carbon fiber bundle, and metal silicon, The frame section currently formed from the boron carbide which may be contained by the request, It becomes the Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide and metal silicon from the matrix currently formed of the boron carbide which may be contained by the request. It consists of composite material which consists of ceramics which is formed in [said matrix and said frame section] one, and has 10% or less of porosity, and carbon.

[0009] As mentioned above, the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention It consists of silicon carbide, metal silicon, carbon that consists of a carbon fiber substantially, and boron carbide which may be contained by the request. The frame section, It is the high oxidation resistance Si sinking-in composite material which has the structure which is formed in the perimeter of the frame section and consists of a matrix. A carbon fiber bundle, The Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide formed in the inside of a carbon fiber bundle, or the perimeter of a carbon fiber bundle, and metal silicon, The frame section formed from the boron carbide which may be contained by the request, They are the Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide and metal silicon, and the composite material with which it has the matrix formed of the boron carbide which may be contained by the request, or the silica-boron oxide phase is formed in the part.

[0010] The frame section makes the bundle of a carbon fiber contain phenol resin powder etc. a powder-like binder and if needed. Prepare a carbon fiber bundle and the flexible coat which consists of plastics, such as thermoplastics, is formed in the perimeter of this carbon fiber bundle. After obtaining preform DOYAN as flexibility middle material, making this preform DOYAN into the shape of the shape of a sheet, and textile fabrics by the approach indicated by JP,2-80639,A and carrying out the laminating of the initial complement, the thing of the Plastic solid origin which might be fabricated with the hotpress is desirable. Of course, the thing of the baking object origin which calcinates this Plastic solid and is obtained may be used. Here, a binder is a powder-like ingredient which acts as a matrix of the Plastic solid which consists of a carbon fiber bundle before sinking in metal silicon and/or silicon carbide, or a baking object, and the pitch which serves as free carbon to the bundle of a carbon fiber, and the thing which made corks include are said after baking.

[0011] In this specification with a C/C composite A diameter usually bundles hundreds of - tens of thousands of carbon fibers around 10 micrometers, and forms a fiber bundle (yarn). This by the approach which covers this fiber bundle with thermoplastics, prepares preform DOYAN, and is indicated by JP,2-80639,A The shape of a sheet, It is made the shape of textile fabrics. This shape of or a sheet, Or by arranging what was made into the shape of textile fabrics in-dimensional [2] or the direction of three dimensions, considering as an one direction sheet (UD sheet) or various crosses, and carrying out the laminating of the above-mentioned sheet or the cross Coats, such as thermoplastics which consists of the organic substance which

forms the preforming object (fiber preforming) of a predetermined configuration, and is formed in the periphery of the fiber bundle of this preforming object, are calcinated, and what is obtained by carrying out carbonization removal of this above-mentioned coat is said. In addition, in this specification, the publication of JP,2-80639,A is quoted for reference. In C / C composite concerning this invention, carbon components other than the carbon fiber in the above-mentioned yarn are carbon powder preferably, and are the carbon powder graphitized especially preferably.

[0012] What is necessary is just to carry out specified quantity mixing of metal silicon or silicon carbide, and the boron carbide that may be contained by the request at least at the time of preparation of preform DOYAN, in order to make the phase which consists of boron carbide which may be contained by a Si-SiC system ingredient and request form in the interior of yarn. What is necessary is just to carry out specified quantity mixing of the boron carbide which reaches with metal silicon or silicon carbide at least, and may be contained by request, when preparing a sheet or a cross from preform DOYAN, in order to make the phase which consists of boron carbide which may be contained by a Si-SiC system ingredient and request on the surface of yarn form. A mixed approach has the indirect mixing approach which mixes by direct metal silicon and/or silicon carbide, and request to the various assistants used when carrying out the laminating of yarn, such as the approach and the binder which are mixed between the carbon fibers and the carbon fibers which constitute yarn for boron carbide, or between yarn and yarn, and phenol resin, and the time of preparation of a yarn array object or a yarn array object and preparing a sheet or a cross, and is used. In order to mix to homogeneity, the indirect mixing approach is desirable.

[0013] Although the amount of metal silicon and/or the silicon carbide used changes also with design engine performance, about 11% - 60% of within the limits is usually enough for it to the total weight of the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention. Moreover, as an amount of the boron carbide which may be contained by request, it is 0 - 10% of within the limits to the total weight of high oxidation resistance Si sinking-in composite material. Of course, at least, since the phase which consists of boron carbide which may be contained by a Si-SiC system ingredient and request should just be formed as a matrix, it does not need to infiltrate these ingredients into all on the interior of yarn, or the front face of yarn according to the military requirement for every application.

[0014] In the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention, the carbon fiber bundle currently formed from two or more carbon fibers and the thing from which the carbon fiber bundle serves as the above C/C composites are preferably used as an ingredient which constitutes the frame section. The boron carbide phase which may be formed of the Si-SiC system ingredient and the request is formed in the front face and/or the interior of a carbon fiber which constitute each of that yarn. However, a part of carbon fiber [at least] which constitutes each carbon fiber bundle needs to hold the structure as a carbon fiber, without a reaction with metal silicon and/or silicon carbide breaking, and, thereby, the mechanical strength which the carbon fiber originally has is held mostly. Therefore, the C/C composite which has the structure where some [at least] carbon fibers tend to remain as a carbon fiber, without silicon-carbide-izing is desirable. And since it has the structure where the matrix which consists of boron carbide which may be contained by the Si-SiC system ingredient and the request among phase next door **** yarn in the yarn aggregate in the inside of a carbon fiber bundle was formed, oxidation resistance will be strengthened.

[0015] In this invention, a Si-SiC system ingredient is the generic name of the ingredient which contains silicon and silicon carbide as a principal component. This Si-SiC system ingredient is formed of a reaction with the carbon fiber and metal silicon which are formed when manufacturing the high oxidation resistance composite material concerning this invention, or silicon carbide. For example, combine the yarn array object formed from the carbon fiber

bundle, and a yarn array object with the binder which added metal silicon and/or silicon carbide, and a Plastic solid is acquired. Carbonize this at 700-1200 degrees C, and it calcinates at further 1500-3000 degrees C. The phase which becomes at least the part which exists in the front face of a carbon fiber and a carbon fiber, and which free carbon, and the metal silicon and/or the silicon carbide of the binder origin were made to mainly react, and was formed only from silicon carbide substantially, and the phase which remains while metal silicon has been unreacted say the ingredient which changes continuously.

[0016] until [namely, / some of] it results [from the silicon phase which becomes a Si-SiC system ingredient from the silicon which remains in the unreacted condition] in almost pure silicon carbide – difference – the SiC coexistence phase containing a phase from which the content of silicon is changing to the silicon carbide phase in inclination although it consists of a silicon phase and a silicon carbide phase typically may be included. Therefore, a Si-SiC system ingredient is the generic name of the ingredient contained within the range from zero-mol% to 50-mol% as carbonaceous concentration in a Si-SiC sequence in this way. In the high oxidation resistance compound member concerning this invention, the Si-SiC system ingredient may be formed also in the inside of a carbon fiber bundle; and/or the front face of a carbon fiber bundle not to mention the matrix section.

[0017] Moreover, this high oxidation resistance Si sinking-in composite material has the matrix which has the inclination presentation to which the content ratio of silicon rises preferably according to separating from the front face of yarn. Moreover, in this high oxidation resistance Si sinking-in composite material, the yarn aggregate which consists of a carbon fiber consists of two or more yarn array objects preferably, each yarn array object is formed by arranging the yarn which bundled and constituted the carbon fiber of a specific number two-dimensional almost in parallel, respectively, and the yarn aggregate is constituted by carrying out the laminating of each yarn array object. By this, high oxidation resistance Si sinking-in composite material will have the laminated structure which carried out the laminating of the yarn array object of two or more layers in the specific direction.

[0018] In this case, especially the thing that the longitudinal direction of each yarn in an adjoining yarn array object crosses mutually from the point of the reinforcement of a matrix is desirable. It is because distribution of stress is further promoted by this. The longitudinal direction of the yarn in an adjacent yarn array object lies at right angles preferably especially. Moreover, the matrix forms the three-dimensional network preferably by continuing mutually in high oxidation resistance Si sinking-in composite material. in this case, each yarn array which the matrix is arranged two-dimensional almost in parallel in each yarn array object, and adjoins each other preferably especially – the matrix currently generated inside of the body is continuing mutually, and the matrix forms the three dimensional grating by this. Moreover, although the gap of adjacent yarn may be filled up with the matrix 100%, also when the matrix is filled up with the part among the gaps of yarn, it contains.

[0019] The phase which consists of boron carbide which may be contained by the Si-SiC system ingredient and the request may be formed also in the interior of a carbon fiber bundle, and/or this front face not to mention generating the high anti-oxidation Si sinking-in composite material concerning this invention along the front face of yarn, as the boron carbide which may be contained by the Si-SiC system ingredient and the request showed typically drawing 2 as a matrix. The boron carbide which may be contained by the request on a matrix, the interior of a carbon fiber bundle, and/or this front face is these parts, and may unite with a Si-SiC system ingredient, or the sea which consists island-like independently of a Si-SiC system ingredient may be dotted with it. As mentioned above, since the basic frame of a bicomponent fiber is strengthened by the boron carbide which may be contained by the Si-SiC system ingredient and the request, oxidation resistance will be strengthened. If boron carbide is contained, since the oxidation resistance at the time of an elevated temperature will increase by leaps and

bounds, it is desirable. It is desirable from the field on an anti-oxidation disposition to be formed in the maximum front face of the high anti-oxidation Si sinking-in composite material which requires the phase of boron carbide for this invention still more preferably.

[0020] The high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention In the specific interior and/or the specific front face which carried out the number array, the yarn by which the Si-SiC system ingredient phase may be formed in the interior and/or the front face which consist of a carbon fiber bundle The frame section which consists of a C/C composite which has the three-dimensional structure which consists of a yarn aggregate constituted by carrying out the laminating of the yarn array object with which the Si-SiC system ingredient phase is formed, When this frame section is constituted, it is the composite material which consists of a Si-SiC system ingredient formed in the shape of a three-dimensions-grid as a matrix between yarn. By allotting the matrix layer which consists of a Si-SiC system ingredient which the dynamic friction coefficient in ordinary temperature is within the limits of 0.1-0.5, and has oxidation resistance, creep resistance, and spalling resistance to a front face, the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention can conquer the low oxidation resistance which C / C composite has, and it can be used for it as the sliding material unavoidably put to the bottom of an elevated temperature under oxygen existence, a member for brakes, etc.

[0021] Since porosity is preferably controlled to 0.5% - 3% 10% or less, there are very few amounts of fluctuation by change of the perimeter environment of a dynamic friction coefficient, and the stable brake performance is demonstrated. The abrasion loss under a high temperature service is [hour] 0.6%/hour or less more preferably 1.0% /or less at 500 degrees C. Moreover, it has the abrasion resistance which took in the outstanding abrasion resistance which silicon carbide originally has. Moreover, the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention shows the extremely excellent anti-oxidation property also within the elevated-temperature ambient atmosphere held at 600 degrees C. That is, it is a showing [the weight decrement in the inside of this elevated-temperature ambient atmosphere containing the oxygen whose weight decrements in the inside of this elevated-temperature ambient atmosphere containing 1% of oxygen are 25% or less and 1,000 ppm / the weight decrement in the inside of this elevated-temperature ambient atmosphere which contains the oxygen which is 100 ppm 3% or less is the level which can be substantially called zero, and]-very high anti-oxidation property thing. It is thought that this is because the Si-SiC system ingredient phase is formed also in the interior and/or the front face of a carbon fiber as mentioned above besides the matrix section.

[0022] In the case of the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention Since the Si-SiC system ingredient phase not only forms the matrix, but is formed in the interior and/or the front face of yarn and/or a yarn array object Since the rate which a Si-SiC system ingredient fuses, serves as glass, and protects the frame section from oxygen is earlier than the diffusion rate inside [of oxygen] the frame section, The situation which oxidizes by the oxygen which the carbon fiber used as the frame section has diffused can be avoided, and the frame section can be protected from oxidation. Therefore, in the case of the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention, since self-repair nature is shown, it becomes usable over a long period of time more. This phenomenon will become much more remarkable, if boron carbide is contained. Although the reason is not certain, the glass phase which oxygen, boron carbide and silicon carbide, and/or metal silicon oxidize to coincidence, and become from boron oxide and a silica is formed in a carbon fiber front face, and it is thought that it is because the so-called grading phenomenon which covers the front face occurs.

[0023] When unlike the time only of silicon carbide and/or metal silicon boron carbide unites and is contained, and boron carbide oxidizes to coincidence, it is imagined as what is

depended on a grading phenomenon being promoted. Therefore, it is usable as members for manufacturing installations, such as various members for metal mold used in the case of processings, such as metal goods with which repeating a rapid temperature up and cooling and performing them is called for, glassware, and a ceramic product, or these metal goods, glassware, and a ceramic product.

[0024] As mentioned above, the compound member concerning this invention which has already changed into the condition of not carrying out grading any more as a result of carrying out grading It consists of silicon carbide, metal silicon, carbon that consists of a carbon fiber substantially, and silica-boron oxide. The frame section, It is the high oxidation resistance Si sinking-in composite material which has the structure which is formed in the perimeter of the frame section and consists of a matrix, and at least 50% of silicon carbide is beta mold. The frame section The Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide formed in the perimeter of a carbon fiber bundle, and the inside of a carbon fiber bundle or a carbon fiber bundle, and metal silicon, It is formed from this ingredient and the silica-boron oxide phase constituted in one. A matrix It is formed from the Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide and metal silicon, this ingredient, and the silica-boron oxide phase constituted in one. It is formed in [said matrix and said frame section] one, and said composite material turns into having-10% or less of porosity quantity oxidation resistance Si sinking-in composite material.

[0025] Of course, a matrix is possible also for promoting oxidation and manufacturing the Si-SiC system ingredient which consists of silicon carbide and metal silicon, and the high oxidation resistance Si sinking-in composite material currently formed of the boron carbide which may be contained by the request compulsorily. In addition, not only when both not necessarily harmonize completely as one-like, but when both existence is accepted independently, as long as it will be in the condition that both dissociate simply by the weak mechanical shock, it contains here. Therefore, the condition that the sea of a Si-SiC system ingredient is dotted with the island of boron carbide is also included.

[0026] Moreover, from constituting the frame section by making into basic structure the yarn aggregate which consists of a carbon fiber bundle, it is lightweight and is that it is the ingredient which also suits the request of energy saving. since a carbon fiber does not staple-fiber-ize after matrix formation especially, a mechanical strength maintains – having – the yarn aggregate – setting – the longitudinal direction of the fiber of each yarn array object – mutual - a crossover – since it lies at right angles preferably, the anisotropy of a configuration is not produced, either. The matrix which consists of free carbon formed in the frame section is also rich in homogeneity. Therefore, since metal silicon distributes to homogeneity and the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention which metal silicon was infiltrated into this and manufactured reacts with carbon, the presentation of the constituent in the specific volume is uniform. Since the presentation is uniform, internal stress is not unevenly distributed. Therefore, even if it calcinates, it is hard to produce deformation, and the effectiveness that the cast of a large-sized and complicated configuration and the light-gage large-sized cast which has a configuration complicated especially can be manufactured is demonstrated.

[0027] Furthermore, since the frame section is a carbon fiber bundle, it is rich in toughness and has the outstanding shock resistance and high degree-of-hardness nature. Therefore, it became possible to conquer the elevated-temperature-proof abrasiveness which is the fault of a carbon fiber, with the property held which the carbon fiber currently used conventionally has. Moreover, since the continuous open pore is formed between the yarn and yarn which consist of a carbon fiber bundle, to this pore, the phase formed from the boron carbide which may be contained by metal silicon and/or silicon carbide, the Si-SiC system ingredient as a matrix which boron carbide is infiltrated by request and made to form, and the request takes

continuation structure, and takes a three-dimensional network. Therefore, even if it starts which part, high heat dissipation nature, flexibility, etc. which have high abrasion resistance as compared with the carbon fiber used as the frame section, and the carbon fiber originally has are maintained.

[0028] Suppose that only a Si-SiC system ingredient is formed for simplification of explanation, a thing is mentioned as an example, and the structural description of the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention is further explained using a drawing. Drawing 1 is an outline perspective view for explaining the frame section of the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention, and drawing 2 is the sectional view showing the cross-section structure of the compound member which takes like 1 voice for explaining the formation situation of a Si-SiC system ingredient which omitted structure in part in the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention.

[0029] The frame of the high oxidation resistance Si sinking-in composite material 7 is constituted by the yarn aggregate 6 as shown in drawing 1. The yarn aggregate 6 comes to carry out the laminating of the yarn array objects 1A, 1B, 1C, 1D, 1E, and 1F in the vertical direction. In each yarn array object, each yarn 3 is arranged two-dimensional and the longitudinal direction of each yarn is almost parallel. The longitudinal direction of each yarn in each yarn array object which adjoins each other in the vertical direction lies at right angles. That is, the longitudinal direction of each yarn 2A of each yarn array objects 1A, 1C, and 1E is mutually parallel, and lies at right angles to the longitudinal direction of each yarn 2B of each yarn array objects 1B, 1D, and 1F. Each yarn consists of a fiber bundle 3 which consists of a carbon fiber and carbon components other than a carbon fiber. By carrying out the laminating of the yarn array object, the yarn aggregate 6 of a three dimensional grating configuration is constituted. Each yarn is crushed between pressing processes which are mentioned later, and has an ellipse form mostly.

[0030] In each yarn array objects 1A, 1C, and 1E, the gap of each adjacent yarn is filled up with the matrix 8, and each matrix 8 is prolonged in it and parallel along the front face of yarn 2A. In each yarn array objects 1B, 1D, and 1F, another matrix 8 is formed in the gap of each adjacent yarn, and this matrix 8 is prolonged in it and parallel along the front face of yarn 2B. As shown in drawing 2, the matrix 8 which consists of a Si-SiC system ingredient is formed in the form which covers the front face of each yarn. Moreover, in the mode shown in drawing 2, the Si-SiC system ingredient phase is formed in the interior of the yarn which is a carbon fiber bundle in the interior of a compound member.

[0031] Respectively each matrix 8 is long and slender, is preferably prolonged in the shape of a straight line along the front face of yarn, and lies at right angles mutually [each matrix 8]. And the matrix 8 in the yarn array objects 1A, 1C, and 1E and the matrix 8 in the yarn array objects 1B, 1D, and 1F which intersect perpendicularly with this are continuing in the gap part of yarn 2A and 2B, respectively. Consequently, the matrix 8 forms the three dimensional grating as a whole. In a Si-SiC system ingredient phase, it is so desirable that it separates from the front face of the adjoining carbon fiber, respectively to have the inclination presentation to which silicon concentration becomes high. As ingredients, such as an object for brakes for members, and a member for grinding, it is desirable that the front face of high oxidation resistance Si sinking-in composite material is formed from the Si-SiC system ingredient phase.

[0032] As for the thickness of the matrix layer formed by infiltrating a Si-SiC system ingredient into a baking object here, it is desirable that there is at least 0.01mm. A certain thing is still more desirable at least 0.05mm or more, and it is much more desirable that it is at least 0.1mm or more. It is because the endurance required as sliding material of the bottom of a high oxidation condition cannot fully be given when the thickness of this matrix layer is less than

0.01mm.

[0033] Moreover, as for the concentration of the silicon which exists in the condition of having combined with carbon in the Si-SiC system ingredient phase, in the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention, it is desirable to become small toward the front face of the adjoining carbon fiber to the interior. In the interior and/or the front face of a matrix and yarn, and/or a yarn array object, by giving an inclination to silicon concentration, the healing function to the defect of the corrosion resistance in strong acid-ized corrosive environment and reinforcement, the surface section, and the inner layer section can be raise remarkably, and thermal stress degradation of the ingredient by the coefficient of thermal expansion difference can be prevent further. This is because the silicon concentration of the surface section is relatively higher than the silicon concentration of the inner layer section, so healing of the generated micro crack is carried out during heating and it holds oxidation resistance. The effectiveness that the Si-SiC system ingredient phase formed in the interior and/or the front face of yarn and/or a yarn array object will show self-repair nature in this invention especially even if the unusual stress exceeding anticipation is applied and a part of carbon fiber is exposed to a front face by including this mode, although the mode by which the Si-SiC system ingredient phase is formed in the interior and/or the front face of yarn and/or a yarn array object is included is demonstrated.

[0034] Moreover, since the boron carbide which may be contained in the high oxidation resistance Si sinking-in composite material of this invention has lubricity, by making the frame section which consists of a carbon fiber contain, also in the part of the frame section in which the Si-SiC system ingredient was made to form, it can maintain the lubricity of fiber and can prevent the fall of toughness. In addition, as for the content of boron carbide, for example, it is desirable that it is 0.1 - 10 % of the weight to 100 % of the weight of frame sections which consist of a carbon fiber. It is because the brittleness of boron carbide appears also in high oxidation resistance Si sinking-in composite material at less than 0.1 % of the weight when the effectiveness of the lubricative grant by boron carbide is not fully acquired but exceeds 10 % of the weight.

[0035] Since it has the shock resistance of a C/C composite, high degree-of-hardness nature and lightweight nature, the oxidation resistance of a Si-SiC system ingredient, spalling resistance, self-lubricity, abrasion resistance, etc., and it also has self-repair nature further and can be equal to the use under high-temperature-oxidation conditions for a long period of time, such a high oxidation resistance Si sinking-in composite material of this invention can be suitably used as sliding material, a member for brakes, etc.

[0036] The high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention can be manufactured by the approach of explaining in full detail below preferably. Yarn and yarn which consist of a carbon fiber bundle of the carbon fiber by which the boron carbide which may be contained by at least one kind of ingredient chosen from metal silicon and silicon carbide into the carbon fiber and request may be added, And/or, at least one kind of ingredient chosen from metal silicon and silicon carbide in the yarn array object and the yarn array object and the binder which added the boron carbide which may be contained by the request Or the process which calcinates the Plastic solid fabricated using the binder containing neither said metal silicon nor silicon carbide nor boron carbide, and forms a baking object, At least one kind of ingredient chosen as the acquired baking object from metal silicon, silicon carbide, and boron carbide by the request is added. Subsequently Passing the inert gas of 0.1 or more NLs per total indicator weight of 1kg of the weight of a baking object, and the sum total weight of metal silicon and silicon carbide contained in a baking object While holding whenever [furnace temperature] for 1 hour or more with 1100-1400 degrees C and the furnace internal pressure of 0.1-10hPa, fusing and infiltrating metal silicon and silicon carbide inside [of said baking object] an open pore and making a Si-SiC system ingredient phase form By making a Si-SiC

system ingredient phase distribute boron carbide by request etc. By covering boron carbide further on the process in which the matrix which consists of a Si-SiC system ingredient phase and boron carbide which may be contained by the request is made to form, and the baking object acquired by the request, high oxidation resistance Si sinking-in composite material is manufactured.

[0037] The high oxidation resistance Si sinking-in composite material applied [1st] to this invention Yarn and yarn which consist of a carbon fiber bundle of the carbon fiber by which the boron carbide which may be contained by at least one kind of ingredient chosen from metal silicon and silicon carbide into the carbon fiber and request was added, And/or, at least one kind of ingredient chosen from metal silicon and silicon carbide in the yarn array object which arranged and constituted yarn, and the yarn array object, and the binder with which the boron carbide which may be contained by the request was added are used. By calcinating the fabricated Plastic solid, it can manufacture also according to the process which forms in the inside of a carbon fiber, and/or the front face of yarn the baking object containing at least one kind of ingredient chosen from metal silicon and silicon carbide, and the boron carbide which may be contained by the request.

[0038] The high oxidation resistance Si sinking-in composite material applied [2nd] to this invention Yarn and yarn which consist of a carbon fiber bundle of the carbon fiber by which the boron carbide which may be contained by at least one kind of ingredient chosen from metal silicon and silicon carbide into the carbon fiber and request was added, And/or, the process which calcinates the Plastic solid which fabricated the yarn array object and the yarn array object using the binder which neither metal silicon nor silicon carbide nor boron carbide contains, and forms a baking object, On the acquired baking object, boron carbide is added by metal silicon and/or silicon carbide, and request. Subsequently Passing the inert gas of 0.1 or more NLs per sum total weight of 1kg of the weight of a baking object, and the weight of the metal silicon contained in a baking object, and silicon carbide After holding whenever [furnace temperature] for 1 hour or more with 1100-1400 degrees C and the furnace internal pressure of 0.1-10hPa, the temperature up of the temperature is carried out to 1450-2500 degrees C. While fusing metal silicon and/or silicon carbide, and the boron carbide that is contained by request and may be, infiltrating it inside [of said baking object] an open pore and making a Si-SiC system ingredient phase form It is also possible to manufacture from the process in which the matrix which consists of boron carbide which may be contained by to distribute the boron carbide which may be contained in the Si-SiC system ingredient phase by the request etc. by the Si-SiC system ingredient phase and request is made to form. When boron carbide is not included, melting and the temperature to infiltrate have desirable 1700-1800 degrees C.

[0039] The high oxidation resistance Si sinking-in composite material applied [3rd] to this invention Subsequently with the process which forms a baking object by the 1st approach, boron carbide is added by metal silicon and/or silicon carbide, and request like the 2nd approach on the acquired baking object. Subsequently Passing the inert gas of 0.1 or more NLs per sum total weight of 1kg of the weight of a baking object, and the weight of all the metal silicon contained in a baking object, and all silicon carbide After holding whenever [furnace temperature] for 1 hour or more with 1100-1400 degrees C and the furnace internal pressure of 0.1-10hPa, the temperature up of the temperature is carried out to 1450-2500 degrees C. Inside [of said baking object] an open pore Metal silicon and/or silicon carbide, While fusing the boron carbide which is contained by request and may be, infiltrating it and making a Si-SiC system ingredient phase form It is also possible to manufacture the matrix which consists of boron carbide which may be contained by to distribute the boron carbide which may be contained in the Si-SiC system ingredient phase by the request etc. by the Si-SiC system ingredient phase and request from a formation **** process. When boron carbide is not included, melting and the temperature to infiltrate have desirable 1700-1800 degrees C.

[0040] Although the high oxidation resistance Si sinking-in composite material applied [4th] to this invention was obtained by one of approaches above, it can also be manufactured by carrying out thermal spraying of the boron carbide to the maximum front face, and covering it on it. Furthermore, the Plastic solid which covered with plastics, such as thermoplastics, by the approach given [a carbon fiber bundle] in JP,2-80639,A, obtained preform DOYAN, made it the shape of the shape of a sheet and textile fabrics after this, manufactured the layered product after this, and was fabricated after this or the baking object of this Plastic solid, i.e., the thing which used C / C composite, is sufficient. In the case of a C/C composite, boron carbide may be added in a carbon fiber by metal silicon and/or silicon carbide, and request, or you may add to a binder. Furthermore, you may add also on a baking object. What is necessary is for there to be especially no limit in the addition approach, and just to add it by the approach considered to be suitable to it according to the addition stage, even when adopting which approach.

[0041] Next, in the 2nd above-mentioned manufacture approach, the case where C / C composite is used is taken for an example, and suppose that it explains further. A carbon fiber bundle is produced by making the binder pitch of the shape of powder which finally serves as a matrix, and corks include to the bundle of a carbon fiber, and making phenol resin powder etc. contain if needed further. The flexible coat which consists of plastics, such as thermoplastics, is formed in the perimeter of a carbon fiber bundle, and preform DOYAN is obtained. After making this preform DOYAN into the shape of yarn and carrying out the laminating of the initial complement, a Plastic solid is acquired by fabricating with a hotpress under 300-2000 degrees C and **** -500 kg/cm² conditions. Or it is made to carbonize at 700-1200 degrees C if needed, this Plastic solid is graphitized at 1500-3000 degrees C, and a sintered compact is obtained.

[0042] Which thing of the PAN system carbon fiber which uses a petroleum pitch or a coal-tar pitch as a raw material, carbonizes acrylonitrile (**) polymer fiber in preparation of the pitch for spinning, melt spinning, non-deliquesce, and the pitch based carbon fiber list carbonized and obtained, and is obtained is sufficient as a carbon fiber. As a carbon precursor required for formation of a matrix, although thermosetting resin, such as phenol resin and an epoxy resin, and tar, a pitch, etc. are used, corks, various organic compounds, etc. may be included. It cannot be overemphasized that you may use it for these at least in the 3rd approach among the above-mentioned approaches with a natural thing, carrying out addition mixing of the boron carbide by request with metal silicon or silicon carbide.

[0043] Subsequently, being added by metal silicon or silicon carbide, and request at least with the baking object produced as mentioned above also holds a certain boron carbide for 1 hour or more with the temperature region of 1100-1400 degrees C, and the furnace internal pressure of 0.1-10hPa. Although the holding time may be changed according to various factors, it should just be sufficient time amount to remove generating gas, such as CO accompanying change to ceramics-izing of inorganic polymer thru/or an inorganic substance, from a firing environments, and prevent contamination of the firing environments from the outside by O₂ grade in atmospheric air. Moreover, it is desirable to form in a baking body surface the phase which consists of boron carbide which may be contained by the Si-SiC system ingredient and the request, passing the inert gas more than 0.1NLs (normal liter: equivalent to 5065l. in the case of 1200 degrees C and 0.1hPa pressure) per sum total weight of 1kg of a Plastic solid or a baking object, and silicon in this case. Subsequently, a temperature up is carried out to the temperature of 1450-2500 degrees C, melting and the boron carbide which may be contained by the request while making it sink in and forming a Si-SiC system ingredient are made to form in a Si-SiC system ingredient phase in one silicon and/or silicon carbide, and the boron carbide that may be contained by the request inside [of said baking object] an open pore, and the phase which consists of a Si-SiC system ingredient

and boron carbide which may be contained by the request is made to form. In addition, when boron carbide is not included, melting and the temperature to infiltrate have desirable 1700-1800 degrees C.

[0044] At least, a baking object, and metal silicon or silicon carbide and the boron carbide added by request are held for 1 hour or more in the temperature of 1100-1400 degrees C, and pressure of 0.1-10hPa, and it is desirable in that case 0.1 or more NLs and to control inert gas preferably to pass one or more NLs ten or more NLs still more preferably per sum total weight of 1kg of a baking object, and metal silicon and silicon carbide. Such by making it an inert gas ambient atmosphere at the time of baking (namely, melting of the boron carbide added by metal silicon or silicon carbide, and request at least, the phase before sinking in) Generating gas, such as CO accompanying change to ceramics-izing of inorganic polymer thru/or an inorganic substance, is removed from a firing environments. Moreover, the porosity of melting and the composite material sunk in and obtained is [ingredients, such as the above-mentioned metal silicon and silicon carbide,] low maintainable after that by preventing contamination of the firing environments from the outside by O₂ grade in atmospheric air.

[0045] Moreover, to a baking object, melting and in case it sinks in, the temperature up of the ambient temperature is carried out for metal silicon and/or silicon carbide, and the boron carbide that may be contained by the request to 1450-2500 degrees C. In this case, firing furnace internal pressure has the desirable range of 0.1-10hPa. When boron carbide is not included, melting and the temperature to infiltrate have desirable 1700-1800 degrees C.

[0046] As mentioned above, with sinking [of covering of the carbon fiber bundle (yarn) in flexibility ingredients, such as thermoplastics, and silicon, and/or silicon carbide] in, and combination with melting, this flexibility ingredient pyrolyzes, a long and slender open pore remains in yarn, yarn, and a gap in a baking object, and silicon and/or silicon carbide become easy to permeate to the back of a baking object along with this long and slender open pore. In process of this osmosis, silicon and/or silicon carbide react with the carbon of yarn, it carbonizes gradually from a yarn front-face side, and the high oxidation resistance Si sinking-in composite material used by this invention is made generated. In addition, according to an application, the high oxidation resistance Si sinking-in composite material which has such a configuration may be formed in a part of surface section of the frame section which consists of a C/C composite as the so-called high oxidation resistance Si sinking-in composite-material layer. Of course, the layer which consists of boron carbide may be formed in the maximum front face by thermal spraying.

[0047] The rate of an open pore of a Plastic solid or a baking object and its pore size perform accommodation of the thickness of the phase which consists of a Si-SiC system ingredient which forms a matrix layer, and boron carbide which may be contained by the request. For example, in setting to 0.01-10mm thickness of the phase which consists of a Si-SiC system ingredient and boron carbide which may be contained by the request, the rate [/ near the front face of a Plastic solid or a baking object] of an open pore is set at least, and it sets average pore size to 1 micrometers or more 5 to 50%. As for the rate of an open pore of a Plastic solid or a baking object, it is desirable that it is 10 - 50%, and, as for average pore size, it is desirable to be referred to as 10 micrometers or more. if the rate of an open pore is made into less than 5% -- a Plastic solid or baking -- if a binder in the living body cannot be removed and it is made larger than 50% -- the interior of the frame section -- it is because it is deeply alike, a until Si-SiC system ingredient carries out sinking-in formation and the shock resistance of composite material falls.

[0048] Moreover, in order to form a high oxidation resistance Si sinking-in composite-material layer only in the front face of a carbon fiber bundle, while the rate of an open pore near the front face calcinates, it is desirable to use the Plastic solid adjusted so that it might become 0.1 - 30% at least. Namely, what is necessary is just to adjust the thickness to the carbon fiber

bundle of the coat of flexibility middle material which consists of the organic substance to pyrolyze.

[0049] It carries out by arranging and fabricating from the inside, two or more preforming DOSHITO which consists the rate of an open pore of a Plastic solid or a baking object of preforming DOYAN from which a binder pitch differs from a front face in order to make it become small toward the interior so that a binder pitch may become large toward a surface side.

[0050] Moreover, composite material is manufactured using the baking object adjusted so that the rate of the open pore near the front face might become small toward [when establishing an inclination in the silicon concentration in the phase which consists of boron carbide which may be contained by the above-mentioned Si-SiC system ingredient and the request] a front face to the interior, or the Plastic solid adjusted so that it might become small toward a front face to the interior at least while the rate of the open pore near the front face calcinates. In order to control the porosity of high oxidation resistance Si sinking-in composite material to 10% or less, in case metal silicon or silicon carbide, and the boron carbide that may be contained by the request are infiltrated into a baking object at least, it can carry out easily by adjusting the amount of metal silicon, silicon carbide, and boron carbide according to the rate of an open pore of a baking object.

[0051] What is necessary is to face manufacturing sliding material, the member for brakes, etc. using the above-mentioned new high oxidation resistance Si sinking-in composite material, to carry out cutting processing of the composite material manufactured as mentioned above with a surface grinder etc. at a proper dimension, and just to manufacture by carrying out surface-grinding finishing in this invention. In the case of the large-sized member of a specific configuration, the laminating of the yarn which consists of carbon fiber bundles is carried out. While making the phase which consists of a Si-SiC system ingredient and boron carbide which may be contained by the request by fabricating in a desired form first and calcinating this form in the interior and/or the front face of yarn and/or a yarn array object A baking object is formed. At least on this baking object Metal silicon or silicon carbide, It can manufacture by making the matrix which is made to carry out melting and consists the boron carbide which may be contained by the request of sinking in, and a Si-SiC system ingredient and the boron carbide which may be contained by the request form. Especially the high oxidation resistance Si sinking-in composite material of this invention can be suitably used as the metal mold member as which the oxidation resistance under an elevated temperature is required, sliding material, a member for brakes, etc.

[0052]

[Example] Next, although this invention is explained in more detail using an example, this invention is not restricted to these examples. In addition, the oxidation resistance of the high oxidation resistance Si sinking-in composite material concerning this invention was evaluated from the approach shown below.

[0053] (The oxidation-resistant evaluation approach) The oxygen density in an ambient atmosphere prepared a series of chambers adjusted to 10 ppm, 100 ppm, 1,000 ppm, 1%, or 21%, and set the temperature in each chamber as 600 degrees C. Thus, in the prepared chamber, the sample for a trial was paid, respectively, and the sample was held in the condition for 100 hours. the sample was taken out after 100-hour progress, respectively, and the weight was measured, and weight percentage reduction (%) was boiled by the degree type, and it asked for it.

Weight percentage reduction (%) = $[(W1-W0)/(W0)] \times 100$ (however, W0 shows the weight of the sample before test initiation for the sample weight in a formula and after holding W1 in a chamber for 100 hours).

[0054] (Example 1) Infiltrating FENORU resin into the bundle of a carbon fiber with a diameter

of 7 micrometers which lengthened to the one direction and was arranged with it, the phenol resin and the binder which are the precursor of this thing, metal silicon, and matrix carbon in a bundle about 12,000 carbon fibers were mixed, it put into the tube made of polyethylene resin which is thermoplastics, and the yarn which is the smallest unit of the configuration of the frame section was prepared. The presentation of the yarn at this time consisted of 40% of the weight of a carbon fiber, phenol resin which is the precursor of 30% of the weight of matrix carbon, and 30% of the weight of metal silicon. Thus, the prepreg sheet was finished weaving using a series of prepared yarn. Thus, the initial-complement laminating of a series of prepared prepreg sheets was carried out, and this layered product was fabricated by 600 degrees C and 100kg/cm² with the hotpress. This Plastic solid was calcinated at the temperature of 2,000 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind, and the C/C composite with a thickness of 20mm was obtained. the obtained C/C composite – using – Archimedes – the consistency measured by law – 1.7 g/cm³ – it is – moreover – the same – Archimedes – the rate of an open pore measured by law was 10%.

[0055] Next, the obtained C/C composite was set up in the carbon crucible filled up with 99.8% of purity and the metal silicon powder of 1mm of mean diameters which consist of sufficient amount for porosity to become 5%. Subsequently, the carbon crucible was moved into the firing furnace. Holding the pressure in a firing furnace as it was, after processing a part for 20NL/, and firing furnace internal pressure for the argon quantity of gas flow as 1300 degrees C and inert gas and processing 1hPa and its holding time for the temperature in a firing furnace as 4 hours, by carrying out the temperature up of whenever [furnace temperature] to 1600 degrees C, metal silicon was infiltrated into C / C composite, and the high oxidation resistance Si sinking-in composite material of 5% of porosity was manufactured.

[0056] When oxidation-resistant measurement was presented using the obtained high oxidation resistance Si sinking-in composite material, as it was shown in drawing 3, the weight decrements in the inside of the ambient atmosphere which the weight decrement in the inside of the ambient atmosphere in which the weight decrement in the inside of the ambient atmosphere containing 1% of oxygen contains 1,000 ppm oxygen about 25% is about 3%, and contains 100 ppm oxygen were very few, and it was what is extent which can be substantially called zero. When it compared with the C/C composite examined to coincidence, the percentage reduction in 1,000 ppm was about 1/10 or less, and even if it compared with Si sinking-in composite material manufactured with the conventional method, it was one or less 1 or less and under 1,000 ppm existence of oxygen under 1% of oxygen existence in about 3 minutes in 2 minutes. It turns out that the high oxidation resistance Si sinking-in composite material applied to the invention in this application from this shows the extremely excellent anti-oxidation property.

[0057] (Example 2) Infiltrating FENORU resin into the bundle of a carbon fiber with a diameter of 7 micrometers which lengthened to the one direction and was arranged with it, the phenol resin and the binder which are the precursor of this thing, metal silicon, and matrix carbon in a bundle about 12,000 carbon fibers were mixed, it put into the tube made of polyethylene resin which is thermoplastics, and the yarn which is the smallest unit of the configuration of the frame section was prepared. The presentation of the yarn at this time consisted of 40% of the weight of a carbon fiber, phenol resin which is the precursor of 30% of the weight of matrix carbon, and 30% of the weight of metal silicon. Thus, the prepreg sheet was finished weaving using a series of prepared yarn. Thus, the initial-complement laminating of a series of prepared prepreg sheets was carried out, and this layered product was fabricated by 600 degrees C and 100kg/cm² with the hotpress. This Plastic solid was calcinated at the temperature of 2,000 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind, and the C/C composite with a thickness of 20mm was obtained. the obtained C/C composite – using – Archimedes – the consistency measured by law – 1.7 g/cm³ – it is – moreover – the same – Archimedes – the rate of an

open pore measured by law was 10%.

[0058] Next, obtained C / C composite were set up in the carbon crucible filled up with 99.8% of purity and the metal silicon powder of 1mm of mean diameters which consist of sufficient amount for porosity to become 5%, and boron carbide. Subsequently, the carbon crucible was moved into the firing furnace. Holding the pressure in a firing furnace as it was, after processing a part for 20NL/, and firing furnace internal pressure for the argon quantity of gas flow as 1300 degrees C and inert gas and processing 1hPa and its holding time for the temperature in a firing furnace as 4 hours, by carrying out the temperature up of whenever [furnace temperature] to 1600 degrees C, metal silicon and boron carbide were infiltrated into the C/C composite, and the high oxidation resistance Si sinking-in composite material of 5% of porosity was manufactured.

[0059] When oxidation-resistant measurement was presented using the obtained high oxidation resistance Si sinking-in composite material, as it was shown in drawing 3, the weight decrements in the inside of the ambient atmosphere which the weight decrement in the inside of the ambient atmosphere in which the weight decrement in the inside of the ambient atmosphere containing 1% of oxygen contains 1,000 ppm oxygen about 2% is 0.3%, and contains 100 ppm oxygen were very few, and it was what is extent which can be substantially called zero. When it compared with the C/C composite examined to coincidence, the percentage reduction in 1,000 ppm was about 1/10 or less, and even if it compared with Si sinking-in composite material manufactured with the conventional method, it was one or less 1 or less and under 1,000 ppm existence of oxygen under 1% of oxygen existence in about 3 minutes in 2 minutes. It turns out that the high oxidation resistance Si sinking-in composite material applied to the invention in this application from this shows the extremely excellent anti-oxidation property.

[0060]

[Effect of the Invention] As for a new high oxidation resistance Si sinking-in composite material of this invention, oxidation resistance is strengthened remarkably. Therefore, it can be said that it has the property which was extremely excellent as a member for brakes of the engines for large-sized transportation the member for metal mold as which the oxidation resistance under an elevated temperature is required highly, sliding material, for aircrafts, etc. Since it has the high elevated-temperature-proof property, it is suitably used also as a member for metal molten metals used under the conditions put to an elevated temperature.

[Translation done.]